
Untersuchungen zur Synthese und Funktionalisierung verzweigter Tetrasilane

Dissertation zur Erlangung des naturwissenschaftlichen Doktorgrades
(Dr. rer. nat.)

am Fachbereich Chemie

der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Michael Feierabend

aus Landau

Marburg 2013

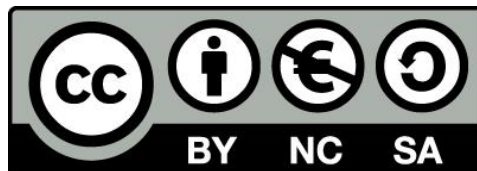
Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg als Dissertation am 15.09.2013
angenommen

Erstgutachter: Prof. Dr. C. von Hänisch
Zweitgutachter: Prof. Dr. S. Dehnen

Tag der Disputation: 22.10.2013

Hochschulkennziffer: 1180

Originaldokument gespeichert auf dem Publikationsserver der
Philipps-Universität Marburg
<http://archiv.ub.uni-marburg.de>



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer
Creative Commons
Namensnennung
Keine kommerzielle Nutzung
Weitergabe unter gleichen Bedingungen
3.0 Deutschland Lizenz.
Die vollständige Lizenz finden Sie unter:
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Diese Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch in der Zeit vom November 2009 bis September 2013 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Instituts für Technologie und am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
1.1	Allgemeines	2
1.2	Silylphosphate	3
1.2.1	Reaktionen primärer und sekundärer Silylphosphate	3
1.2.2	Reaktionen der Diphosphanylsilane	5
1.3	Cyclische Diphosphanylsilane	9
1.3.1	Aufbau der Ringsysteme	9
1.3.2	Reaktionen der cyclischen Phosphanylsilane	12
1.4	Verzweigte Silane	13
2	Aufgabenstellung und Zielsetzung	18
3	Ergebnisse und Diskussion	20
3.1	Synthese und Strukturen der Erdalkalimetall-Derivate von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$	20
3.1.1	Molekülstruktur von $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_4]$ (1)	20
3.1.2	Molekülstruktur von $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (2)	22
3.1.3	Molekülstruktur von $[\text{Ba}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}(\text{dme})_6]$ (3)	25
3.1.4	Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 1-3 :	27
3.1.5	Molekülstruktur von $[\text{PhSi}\{\text{SiMe}_2\text{P}(\text{H})\text{Ga}i\text{Pr}_2\}_3]$ (4)	27
3.2	Darstellung und Untersuchungen des Polyphosphans $[\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3\}_2\text{P}_{14}] \cdot 2$ tol (5)	30
3.3	Untersuchungen zur Darstellung und Funktionalisierung des Isopropyl substituierten Tetrasilans $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$	34
3.3.1	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$ (6)	34
3.3.2	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (7)	35
3.3.3	Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (7) mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$	37
3.3.4	Untersuchung zum Reaktionsverhalten von Verbindung 7 mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$	45
3.3.5	Untersuchung zur Reaktion von Verbindung 7 mit Li_3P	46

3.4	Darstellung und Charakterisierung der Erdalkalimetall-Derivate der Verbindungen $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$ und $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{PH}$	49
3.4.1	Molekülstruktur von $[\text{Ca}\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}(\text{dme})_2]$ (12)	49
3.4.2	Molekülstruktur von $[\text{Sr}_2\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}_2(\text{dme})_2]\cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_6$ (13)	51
3.4.3	Molekülstruktur von $[\text{Ba}_2\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}_2(\text{dme})_2]\cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_6$ (14)	54
3.4.4	Molekülstruktur von $[\text{Ca}\{\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{P}\}(\text{dme})_2]$ (15)	55
3.5	Darstellung des bicyclischen Siloxans $\text{PhSi}\{(\text{SiMe}_2)_3\text{O}_3\}\text{SiPh}$ (17)	58
3.5.1	Molekülstruktur von $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{OH})\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}]_2$ (16)	58
3.5.2	Molekülstruktur von $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$ (17)	61
3.5.3	Darstellung des Trifluormethansulfonat substituierten bicyclischen Siloxans $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$ (18)	63
3.5.4	Molekülstruktur von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ (19)	63
4	Zusammenfassung	66
5	Summary	72
6	Experimentelles	78
6.1	Arbeitstechnik & Methoden	78
6.1.1	Arbeitstechnik	78
6.1.2	Analytische Methoden	78
6.2	Darstellung der eingesetzten Ausgangsverbindungen	80
6.2.1	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{H})_3$	80
6.2.2	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$	81
6.2.3	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$	81
6.3	Darstellung von Derivaten des verzweigten Tri-phosphanyl-tetrasilans $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$	83
6.3.1	Darstellung von $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}(\text{dme})_4]$ (1)	83
6.3.2	Darstellung von $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (2) . . .	83
6.3.3	Darstellung von $[\text{Ba}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_6]$ (3)	84
6.3.4	Darstellung von $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3(\text{Ga}i\text{Pr}_2)_3]$ (4)	84
6.4	Darstellung von $[\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3\}_2\text{P}_{14}]\cdot\text{tol}$ (5)	86

6.5	Darstellung und Funktionalisierung des Isopropyl substituierten verzweigten Tetrasilans	87
6.5.1	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiPr}_2\text{H})_3$ (6)	87
6.5.2	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiPr}_2\text{Cl})_3$ (7)	87
6.5.3	Darstellung von $\text{Ph}(\text{H})\text{Si}(\text{SiPr}_2\text{PH})_2(\text{SiPr}_2)$ (8)	88
6.5.4	Darstellung von $[\text{Li}_4\{\text{PhSi}(\text{SiPr}_2\text{PH})(\text{SiPr}_2)_2\text{P}\}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (9)	89
6.5.5	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiPr}_2\text{PH}_2)(\text{SiPr}_2)_2\text{PH}$ (10)	89
6.5.6	Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiPr}_2)_3\text{P}$ (11)	91
6.6	Darstellung von Erdalkalimetall-Derivaten (Ca, Sr, Ba) der Verbindungen 8 und 10	92
6.6.1	Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{PhSiH}(\text{SiPr}_2)_3(\text{P})_2\}(\text{dme})_2]$ (12)	92
6.6.2	Darstellung von $[\text{Sr}_2\{\text{PhSiH}(\text{SiPr}_2)_3(\text{P})_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ (13)	93
6.6.3	Darstellung von $[\text{Ba}_2\{\text{PhSiH}(\text{SiPr}_2)_3(\text{P})_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ (14)	94
6.6.4	Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{PhSi}(\text{SiPr}_2\text{PH})(\text{SiPr}_2)_2\text{P}\}(\text{dme})_2]$ (15)	95
6.7	Darstellung eines bicyclischen Siloxans $\text{PhSi}\{(\text{SiMe}_2)_3\text{O}_3\}\text{SiPh}$ und Reaktionen am Brückenkopfatom	96
6.7.1	Darstellung von $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{OH})\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}]_2$ (16)	96
6.7.2	Darstellung von $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$ (17)	97
6.7.3	Darstellung von $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$ (18)	97
6.7.4	Darstellung von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ (19)	98
7	Kristallstrukturanalyse	100
7.1	Allgemeines	100
7.2	Kristallstrukturdaten	102
7.2.1	$[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_4]$ (1)	102
7.2.2	$[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (2)	103
7.2.3	$[\text{Ba}_3(\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3)(\text{dme})_6]$ (3)	104
7.2.4	$[\text{PhSi}\{\text{SiMe}_2\text{P}(\text{H})\text{GaPr}_2\}_3]$ (4)	105
7.2.5	$[\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3\}_2\text{P}_{14}] \cdot 2 \text{tol}$ (5)	106
7.2.6	$\text{PhSi}(\text{SiPr}_2\text{Cl})_3$ (7)	107
7.2.7	$[\text{Li}_4\{\text{PhSi}(\text{SiPr}_2\text{PH})(\text{SiPr}_2)_2\text{P}\}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (9)	108
7.2.8	$\text{PhSi}(\text{SiPr}_2)_3\text{P}$ (11)	109
7.2.9	$[\text{Ca}\{\text{PhSiH}(\text{SiPr}_2)_3(\text{P})_2\}(\text{dme})_2]$ (12)	110
7.2.10	$[\text{Sr}_2\{\text{PhSiH}(\text{SiPr}_2)_3(\text{P})_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ (13)	111
7.2.11	$[\text{Ba}_2\{\text{PhSiH}(\text{SiPr}_2)_3(\text{P})_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ (14)	112
7.2.12	$[\text{Ca}\{\text{PhSi}(\text{SiPr}_2\text{PH})(\text{SiPr}_2)_2\text{P}\}(\text{dme})_2]$ (15)	113
7.2.13	$[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{OH})\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}]_2$ (16)	114

7.2.14	Ph-Si{O(SiMe ₂) ₂ } ₃ Si-Ph (17)	115
7.2.15	Cl-Si{O(SiMe ₂) ₂ } ₃ Si-Cl (19)	116
8	Anhang	117
8.1	Verwendete Abkürzungen	117
8.2	Nummerierung der Verbindungen	118
9	Literaturverzeichnis	119

Tabellenverzeichnis

3.1	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 1.	21
3.2	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 2.	23
3.3	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 3.	26
3.4	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 4.	28
3.5	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 5.	31
3.6	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 7.	36
3.7	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 9.	40
3.8	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 11.	47
3.9	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 12.	50
3.10	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 13.	52
3.11	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 14.	55
3.12	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 15.	56
3.13	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 16.	59
3.14	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 17.	62
3.15	Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung 19.	64

Abbildungsverzeichnis

3.1	Molekülstruktur von 1 im Kristall.	21
3.2	Molekülstruktur von 2 im Kristall	23
3.3	Molekülstruktur von 3 im Kristall	26
3.4	Molekülstruktur von 4 im Kristall	28
3.5	^{31}P -NMR Spektrum von 4 in thf-d8.	29
3.6	Molekülstruktur von 5 im Kristall	30
3.7	Struktur des Norbornans (links) & Strukturmotiv des Norbornan in Verbindung 5 (rechts).	32
3.8	Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$	33
3.9	Molekülstruktur von 7 im Kristall	36
3.10	Molekülstruktur von $(t\text{BuHSi})_2(\text{SiMe}_2)_4\text{P}_2$ im Kristall	38
3.11	NMR-Studie: Bildung des Si_4P_2 -Rings 8	39
3.12	Molekülstruktur von 9 im Kristall (links) & Seitenansicht (rechts)	40
3.13	Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von 8	43
3.14	Pyramidaler Inversionsmechanismus von 8	44
3.15	Molekülstruktur von 11 im Kristall	47
3.16	Molekülstruktur von 12 im Kristall	50
3.17	Molekülstruktur von 13 im Kristall	52
3.18	Molekülstruktur von 14 im Kristall	54
3.19	Molekülstruktur von 15 im Kristall	56
3.20	Molekülstruktur von 16 im Kristall	59
3.21	Anordnung von 16 in der Elementarzelle (links) & Ausschnitt aus der Elementarzelle von 16 (rechts).	60
3.22	Molekülstruktur von 17 im Kristall	62
3.23	Molekülstruktur von 19 im Kristall	64

Schemenverzeichnis

1	Bekannte Struktur motive von Erdalkalimetallphosphaniden.	4
2	Gleichgewichtreaktion von $\text{Sr}(\text{PR}_2)_2(\text{thf})_4$ in Toluol-Lösung ($\text{R} = \text{SiMe}_3$).	4
3	Bekannte Struktur motive der Gruppe 13/Phosphanide.	5
4	Reaktion von $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{PH}_2)_2$ mit Erdalkalisilazaniden.	6
5	Erdalkaliverbindungen des Diphosphanyldisiloxans.	7
6	Darstellung von Gruppe 13/P/Si-Makrocyclus.	8
7	Reaktion von $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)_2$ mit $\text{M}(\text{Et})_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$).	9
8	Bisher bekannte cyclische Diphosphanylsilane und Diphosphanylsiloxane.	10
9	Zweistufige Synthese des $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})_2$ -Rings mit P-P-Bindung.	11
10	Darstellung des asymmetrischen $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})_2\text{Si}i\text{Pr}_2$ -Rings.	11
11	Reaktion des $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})_2$ -Rings mit Stronciumsilazanid und Oxidation mit 1,2-Dibromethan.	12
12	Reaktion von $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{PH}_2$ mit $n\text{BuLi}$	13
13	Darstellung des Hexakis(trimethylsilyl)disilan.	14
14	Reaktionsschema der Reduktion halogener organischer Moleküle.	14
15	Metallkomplexe des verzweigten Trisiloxans $\text{MeSi}(\text{SiMeROH})_3$	15
16	Bimetallische Verbindungen des Triaminotertasilans $\text{MeSi}\{\text{SiMe}_2\text{NH}(p\text{-tol})\}_3$	16
17	Reaktionen mit dem metallierten Silanid $\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3$	16
18	Darstellung der Erdalkalimetallsilanide mit zwei nackten Silylanionen.	17
19	Formaler Reaktionsmechanismus zu der Bildung von Verbindung 5	31
20	Molekülstruktur der Verbindung 8	37
21	Reaktionsschema der Darstellung der Verbindung 8	41
22	Stereoisomere der Verbindung 8	42
23	Durchgeführte Syntheserouten zur Darstellung des bicyclischen Siloxans.	58
24	Syntheschema zur Darstellung von Verbindung 1 - 4	67
25	Syntheschema zur Darstellung von Verbindung 5	68
26	Reaktionsschema der Darstellung der Verbindung 8	69

27	Reaktionsschema der Darstellung der Verbindungen 8 , 10 und 11	70
28	Schematische Darstellung der Verbindungen 17 - 19	71
29	Synthesis scheme for compounds 1 - 4	73
30	Synthesis scheme for compound 5	74
31	Synthesis scheme for compound 8	74
32	Synthesis schem for compounds 8 , 10 and 11	75
33	Schematic illustration of compounds 17 - 19	77

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Die Darstellung der ersten Verbindung mit einer Si-P-Bindung wurde in der zweiten Hälfte des 20. Jahrhunderts erfolgreich durchgeführt. Zu diesem Zeitpunkt waren Verbindungen der Tetrele und der Pnikogene mit C-N, C-P und Si-N-Bindungen schon seit längerem bekannt und eingehend untersucht. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit der Silylphosphane gegenüber Sauerstoff und Wasser und der apparativ aufwändigen Umsetzungen gelang es FRITZ ET AL. erst 1953 den ersten Vertreter dieser Stoffklasse zu isolieren. Das erste primäre Silylphosphan $\text{H}_3\text{Si-PH}_2$ konnte durch thermische Zersetzung von SiH_4 in Anwesenheit von PH_3 synthetisiert werden. Die Reaktion der gasförmigen Edukte bei Temperaturen über $450\text{ }^\circ\text{C}$ ist jedoch sehr unselektiv und führt zu einem Produktgemisch mit höher siedenden Derivaten. ^[1,2]

Die erste gezielte Darstellung eines Silylphosphans gelang 1960 FRITZ mit Hilfe des Salzes LiPEt_2 . Durch Salzmetathese konnte die Verbindung $\text{Me}_3\text{Si-PEt}_2$ bei der Umsetzung von Me_3SiCl mit LiPEt_2 unter LiCl -Abspaltung erhalten werden. ^[3] Die Salzabspaltung zwischen polaren Si- und P-Verbindungen etablierte sich als Syntheseelement bei der Darstellung von Silylphosphanen. Das 1953 von FRITZ dargestellte primäre Silylphosphan $\text{H}_3\text{Si-PH}_2$ konnte jedoch über diese Syntheseroute nicht erhalten werden, da es aufgrund der hohen Basizität des freien Phosphanids (PH_2^-) zu Transmetallierungsreaktionen kommt. Dadurch bildet sich bevorzugt das Trisilylphosphan. ^[4] Weitere Untersuchungen zeigen, dass durch den Einsatz des weniger basischen Phosphan-Überträgerreagenz $[\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4]$ das primäre Silylphosphan gezielt dargestellt werden kann. ^[5]

Die Phosphan-Überträgerreagenzien $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ und $[\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4]$ eröffnen den Weg zur Synthese unterschiedlicher, phosphorverbrückter Mehrkernkomplexe der Hauptgruppenmetalle. Einige Beispiele sind im Folgenden kurz aufgeführt.

1.2 Silylphosphane

1.2.1 Reaktionen primärer und sekundärer Silylphosphane

Verbindungen der Hauptgruppenmetalle und Phosphane weisen einen stark ionischen Bindungscharakter auf, was auf die große Elektronegativitätsdifferenz der Elemente zurückzuführen ist. Einfach metallierte Phosphanide neigen aufgrund ihrer stark polaren Phosphor-Metall-Bindung und der Anwesenheit des freien Elektronenpaars, welches das Phosphoratom zu einer dativen Bindung an das benachbarte Metall-Ion befähigt, zur Ausbildung von Oligomeren.

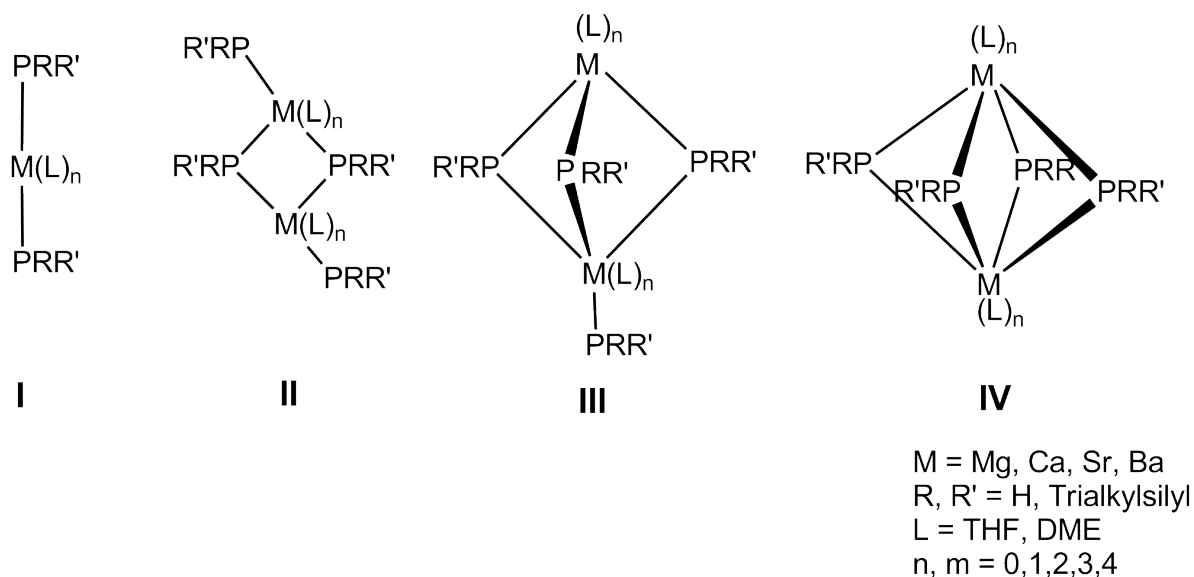
Durch die Etablierung der Phosphanid-Überträgerreagenzien $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ und $[\text{LiAl}(\text{PH}_2)_4]$ konnte eine Vielzahl primärer und sekundärer Silylphosphane dargestellt und mit Metallorganylen bzw. -amiden zur Reaktion gebracht werden. Durch Variation der Silylsubstituenten und des Lösungsmittels konnten verschiedene Struktur motive beobachtet werden.

Reaktionen mit Amiden der Erdalkalimetalle

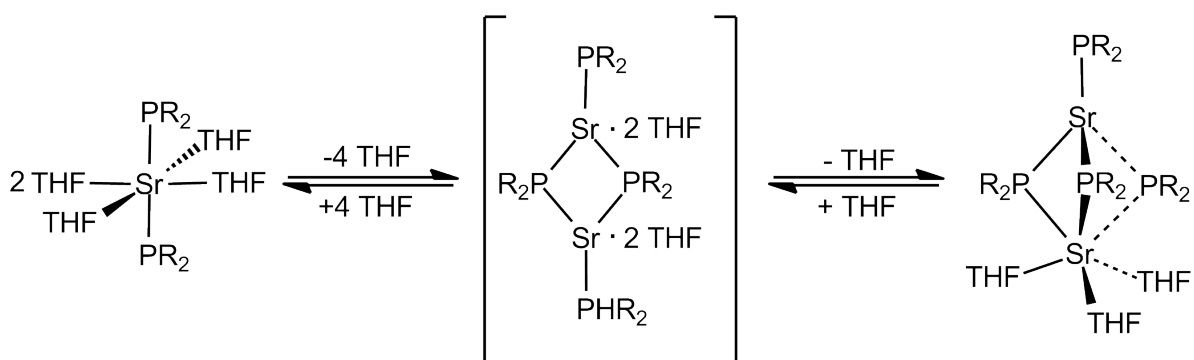
Bei der Umsetzung von Erdalkalimetallamiden mit den primären oder sekundären Silylphosphanen kommt es mittels Brønsted-Säure-Base-Reaktionen unter Abspaltung von $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$ zur Bildung von Erdalkalimetallphosphaniden. Die erhaltenen Erdalkalimetallphosphanide bilden je nach Silylsubstituent und Lösungsmittel unterschiedliche Strukturen. In Schema 1 sind die am häufigsten gefundenen Struktur motive gezeigt.^[6] Bei analogen Reaktionen mit den entsprechenden Alkalimetallamiden können dagegen Umlagerungen der Silylreste beobachtet werden, was zu einem Gemisch verschieden silylierter Phosphane führt.^[7]

Die Klasse der primären und sekundären Erdalkalimetallphosphanide wurden eingehend von WESTERNHAUSEN ET AL. untersucht. Für Magnesiumverbindungen werden je nach Wahl der Stöchiometrie unterschiedliche Strukturen beobachtet, unter anderem auch Heterocuban- und Heteroprismastrukturen.^[8] Anders verhält es sich bei den schwereren Homologen (Ca, Sr, Ba). In Donor-Lösungsmitteln entstehen unter Verwendung sterisch anspruchsvoller Liganden vorwiegend monomere Strukturen (Schema 1: Typ **I**). So sind Verbindungen der Form $[\text{M}(\text{R}_2\text{P})_2(\text{thf})_4]$ (R = trialkylsilyl) für Calcium^[9], Strontium^[10] und Barium^[11] bekannt. Darin sind die Metallzentren durch die Donorlösungsmittel koordinativ abgesättigt. Durch Umkristallisieren in donorfrem Lösungsmittel kommt es zu Gleichgewichtsreaktionen (Schema 2). Die dimere Spezies, welche verbrückende Phos-

phoratome enthält, bilden so bi- oder tricyclische Strukturen (Schema 1: Typ **II** & **III**).



Schema 1: Bekannte Struktur motive von Erdalkalimetallphosphaniden der Form $[(L)_nM(PRR')_2]_x$ ($x = 0, 1, 2$).

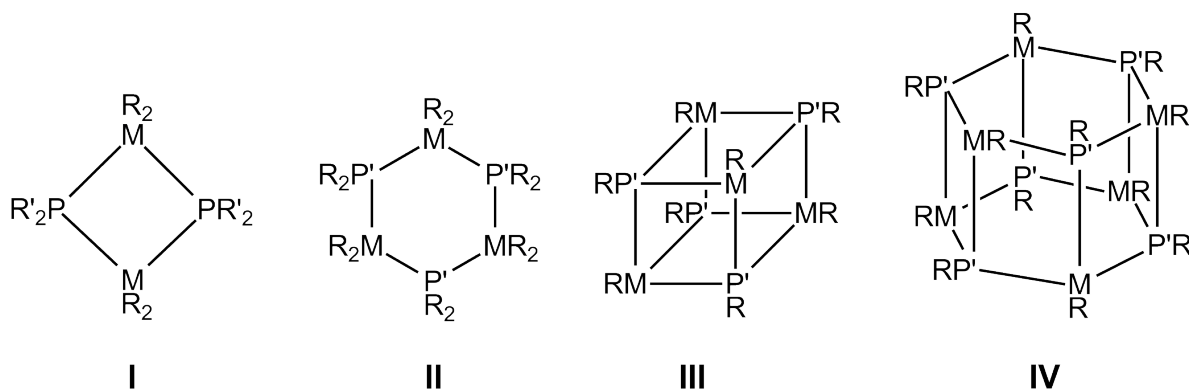


Schema 2: Gleichgewichtreaktion von $\text{Sr}(\text{PR}_2)_2(\text{thf})_4$ in Toluol-Lösung ($\text{R} = \text{SiMe}_3$).

Hartree-Fock Berechnungen für $[\text{M}(\text{PH}_2)_2]_2$ zeigen, dass die bicyclischen Strukturen des Typs **III** für $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ bevorzugt sind, während für Barium der Strukturtyp **IV** die stabilste Form darstellt. Der bevorzugte Strukturtyp hängt dabei vermutlich von der Polarisierbarkeit des Kations sowie einer schwachen aber dennoch signifikanten Beteiligung der d-Orbitale an der Bindung zu den Liganden ab. [7, 8, 12]

Reaktionen mit Metallorganylen der Trielen

Eine weitere gut untersuchte Verbindungsklasse sind die Phosphanide der Triele. Die Triebkraft der Synthese zu den Gruppe 13/Phosphaniden und Phosphandiiden ist einerseits die Acidität der Silylphosphane und andererseits die Basizität der Gruppe 13-Metalle. Es kommt bevorzugt zur Bildung vier oder sechsgliedriger Ringe. Diese cyclischen σ -Donor- π -Akkzeptor Spezies, der allgemeinen Formel $[\text{R}_2\text{M-PR}'_2]_n$ ($\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{R, R}' = \text{Alkyl, Silyl, H}$; $n = 2, 3$) sind in Schema 3 dargestellt. ^[13–15] Die Tendenz zur Bildung von oligomeren Einheiten in den Gruppe 13/Phosphanid-Verbindungen begründet sich mit der Ausbildung von intermolekularen Wechselwirkungen. Diese Wechselwirkungen können durch die Einführung sterisch anspruchsvoller Substituenten bzw. Koordination von Lewis-Basen an das freie Orbital der Triele unterdrückt werden. ^[16,17] Durch die Abspaltung eines weiteren organischen Restes und die Knüpfung einer weiteren Phosphor-Metall-Bindung, kommt es zur Bildung käfigartiger Strukturen der allgemeinen Formel $[\text{RMPR}']_n$ ($n = 4, 6$) (Schema 3: Typ **III** & **IV**). ^[18,19]



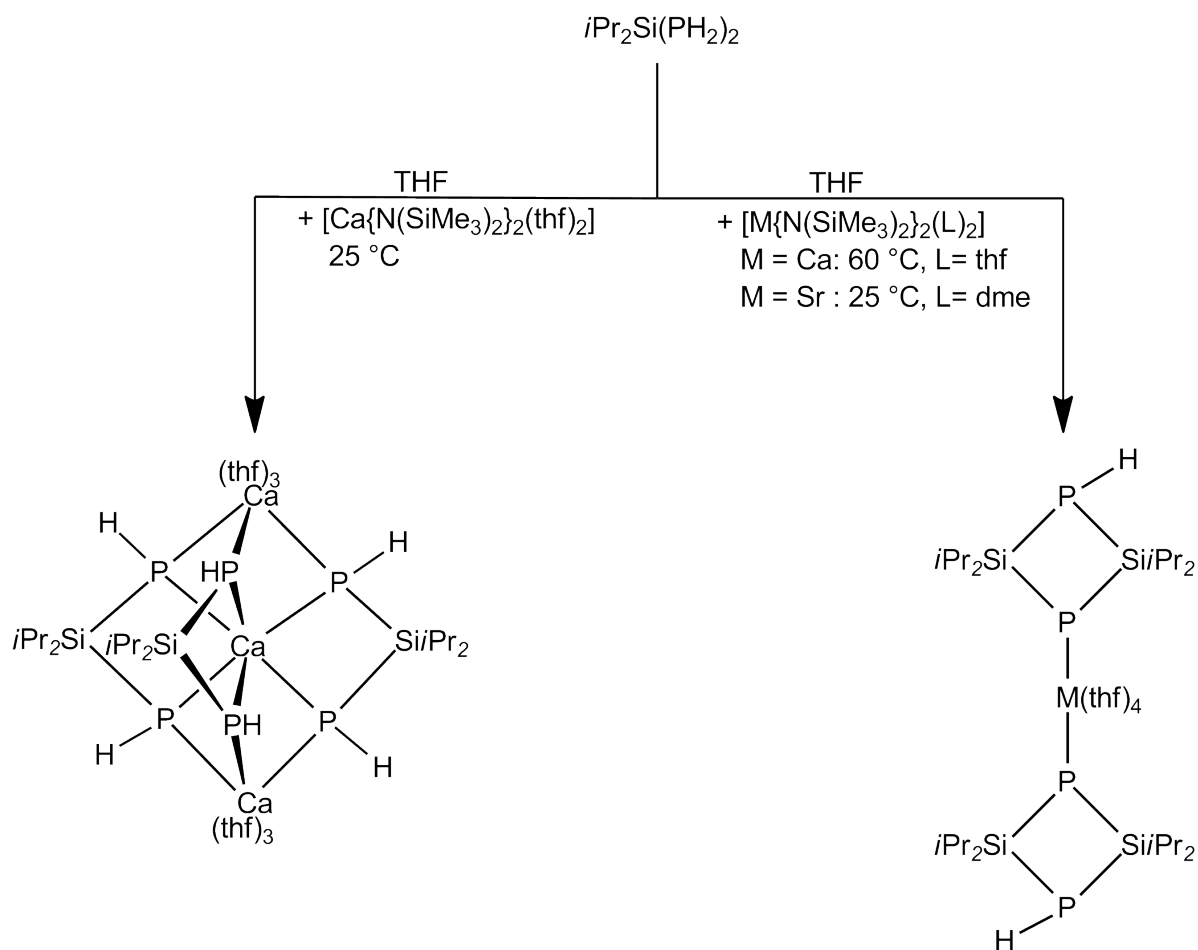
Schema 3: Bekannte Strukturmotive von $[\text{RMPR}']_n$ ($n = 2, 3, 4, 6$; $\text{M} = \text{Al, Ga, In}$; $\text{R, R}' = \text{Alkyl, Silyl, H}$).

1.2.2 Reaktionen der Diphosphanysilane

Durch die Darstellung difunktionalisierter Silane mit zwei Phosphanylgruppen verändert sich der Charakter des Siliciumatoms vom Substituenten im Silylphosphan hin zum Bestandteil des Gerüstmoleküls. Bei der Umsetzung der Verbindungen $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{PH}_2)_2$, $(i\text{Pr}_2\text{SiPH}_2)_2$ und $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)_2$ mit Metallorganylen oder -amiden werden ternäre oder quartenäre polycyclische Verbindungen erhalten, in denen die Siliciumfragmente verbrückende Positionen einnehmen.

Reaktionen mit Amiden der Erdalkalimetalle

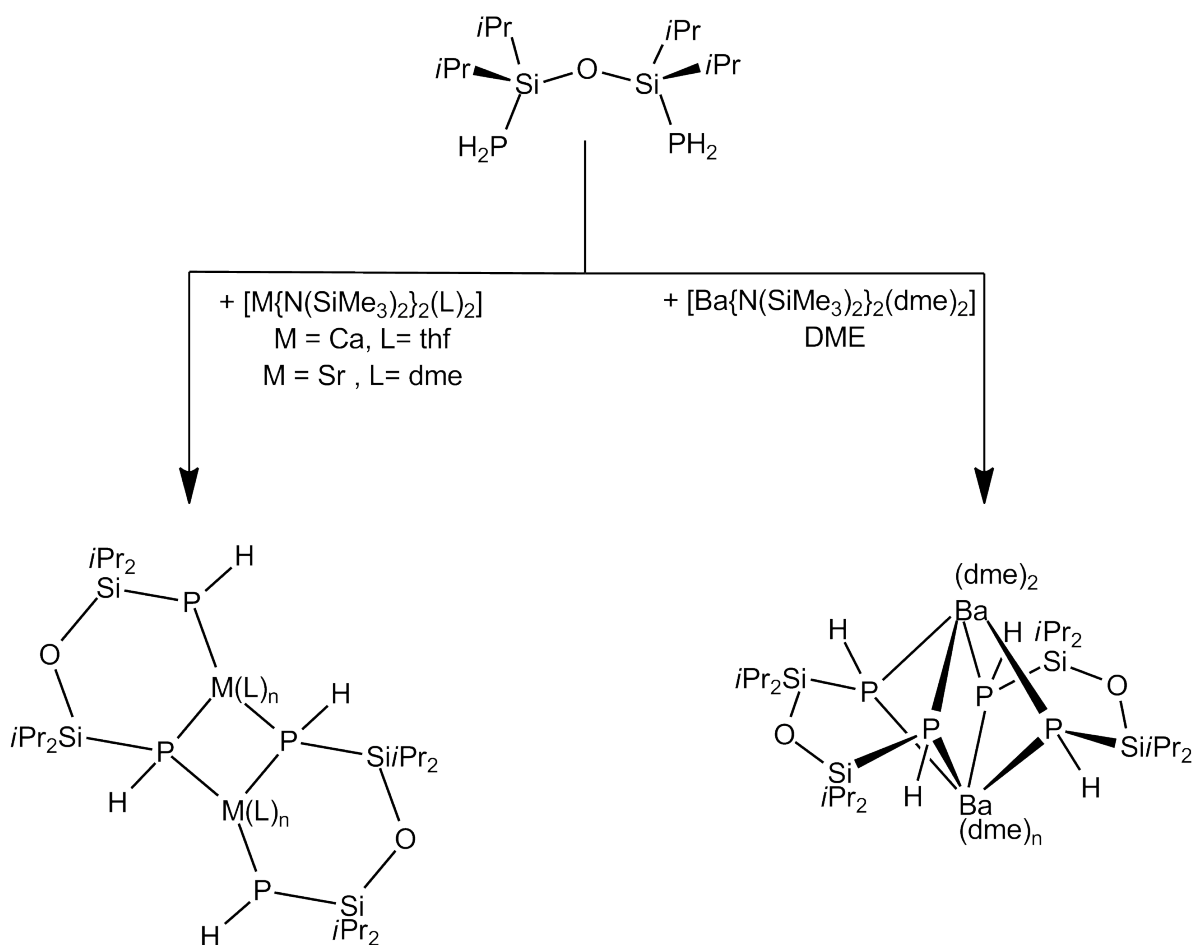
Die Umsetzung des $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{PH}_2)_2$ mit den Amiden des Calciums ergibt je nach Reaktionsführung ein Oligomer, bestehend aus drei zweifach deprotonierten Diphosphanylsilaneinheiten, die verbrückend an drei Calciumionen koordinieren. Durch mehrtägiges Erhitzen kommt es zu einer Kondensation des Diphosphanylsilans unter PH_3 -Entwicklung zu einem viergliedrigen Silylphosphan-Ring, der endständig das Calciumatom bindet. Die Umsetzung mit $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ führt direkt zu dem einkernigen Komplex, der isotyp zu der Calciumverbindung aufgebaut ist (Schema 4).^[20]



Schema 4: Reaktion von $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{PH}_2)_2$ mit $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$).

Werden zwei Silyleinheiten über ein Sauerstoff-Atom miteinander verknüpft, vergrößert sich der Abstand zwischen den am Silicium gebundenen PH_2 -Gruppen. Bei den Reak-

tionen mit den Metallsilazaniden $[M\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$ ($M = Ca, Sr, Ba$) entstehen so polycyclische Strukturen. In den Calcium- und Strontiumverbindungen bilden die Metalle mit dem bidentalen $[O(SiPr_2PH)_2]^{2-}$ -Liganden einen sechsgliedrigen Ring, der über einen M_2P_2 -Vierring an einen zweiten Sechsring gebunden ist. Ein anderes Strukturmotiv findet sich bei der Umsetzung mit Bariumsilazanid. Hier bildet sich ein Ba_2P_4 -Oktaeder, in dem die Bariumionen die apikalen Positionen einnehmen, während die Phosphoratome der beiden $[O(SiPr_2PH)_2]^{2-}$ -Liganden die äquatorialen Positionen besetzen (Schema 5).^[21]



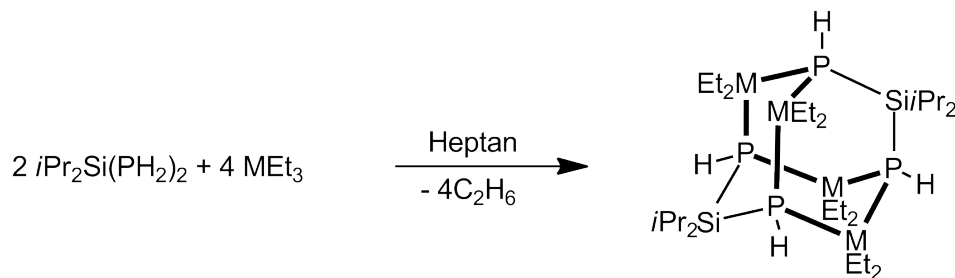
Schema 5: Erdalkaliverbindungen von $O(SiPr_2PH_2)_2$ ($L = thf$: $n = 3$; $L = dme$: $n = 2$).

Reaktionen mit Metallorganen der Triele

In der Verbindungskategorie der Diphosphanylsilane wurden zudem Reaktionen mit Organen der 13. Gruppe eingehend untersucht. Die erhaltenen Gruppe 13/P/Si-Verbindungen

zeigen eine Vielzahl an Strukturmotiven.

Die erste Verbindung dieser Art konnte durch die Umsetzung von $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{PH}_2)_2$ mit MEt_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) im Arbeitskreis von HÄNISCH dargestellt werden. Die isotypen Verbindungen bilden eine adamantanartige Struktur der Zusammensetzung $\text{M}_4\text{P}_4\text{Si}_2$ (Schema 6).^[22]



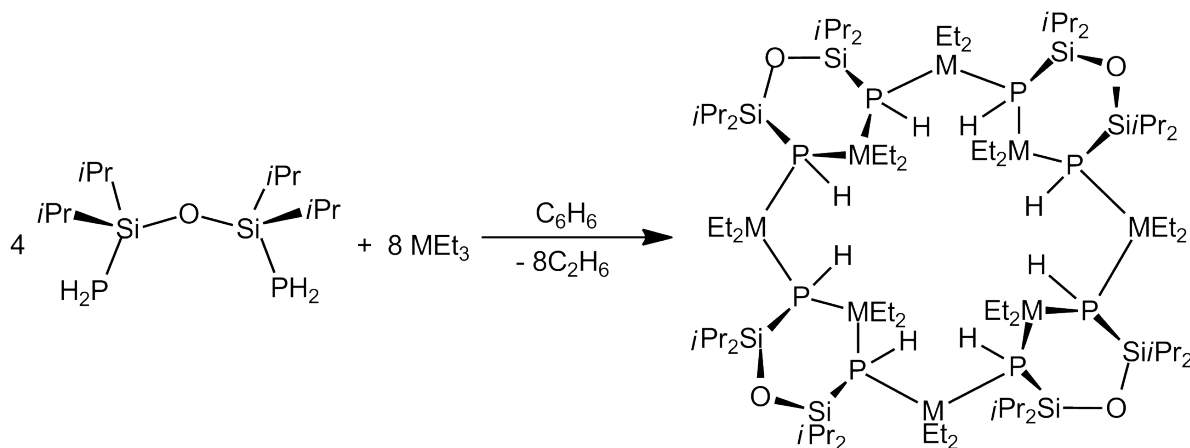
Schema 6: Darstellung von $[i\text{Pr}_2\text{Si}\{\text{P}(\text{H})\text{MEt}_2\}_2]_2$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$).

Um den Abstand zwischen den Phosphaneinheiten zu vergrößern, wurde eine Syntheseroute zur Darstellung von Diphosphanyldisilanen entwickelt. Die Darstellung des Diphosphanyldisilans aus der Dichlorospezies mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ führt zu der gewünschten Verbindung $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)_2$. Wird hingegen das 1,3-Dichlortrisilan $i\text{Pr}_6\text{Si}_3\text{Cl}_2$ oder das 1,4-Dichlorotetrasilan $i\text{Pr}_8\text{Si}_4\text{Cl}_2$ mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ umgesetzt, bilden sich die cyclischen Verbindungen $i\text{Pr}_6\text{Si}_3\text{PH}$ und $i\text{Pr}_8\text{Si}_4\text{PH}$.^[23,24] Wird die Reaktion anstelle der *isopropyl*substituierten Verbindung mit dem methylierten Trisilan durchgeführt, kann ein $\text{P}(\text{Me}_6\text{Si}_3)_3\text{P}$ -Käfig isoliert werden.^[25]

Die Umsetzung des Diphosphanyldisilans $(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)_2$ mit AlEt_3 ergibt die Verbindung $[i\text{Pr}_4\text{Si}_2\{\text{P}(\text{H})\text{AlEt}_2\}\{\text{PAlEt}\}]_2$ mit Phosphanid- und Phosphandiid-Einheiten. Das zentrale Strukturmotiv kann als eine Al_4P_4 -Leiterstruktur beschrieben werden, in der die Phosphoratome auf jeder Seite mit einer Silankette verknüpft sind.

Wie zuvor in diesem Kapitel beschrieben, konnte durch die Verwendung der Disiloxaneinheit $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr})_2$ der Abstand der PH_2 -Gruppen um ein weiteres Kettenglied vergrößert werden. Die gebildeten Strukturen der Reaktion von $\text{O}(\text{Si}i\text{PrPH}_2)_2$ mit den Metallorganen der Triele sind abhängig von der Größe der Substituenten an den Metallatomen. Während bei den Umsetzungen mit dem weniger sterisch anspruchsvollen Ethylsubstituenden makrocyclische Verbindungen entstehen, bilden die Reaktionen mit $\text{M}i\text{Pr}_3$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) polycyclische Strukturen. Der in Schema 7 dargestellte Makrocyclus besteht aus vier fünfgliedrigen $\text{OSi}_2\text{P}_2\text{M}$ -Ringen ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), die über MEt_2 -Brücken zu einem 16-gliedrigen M_8P_8 -Ring verknüpft sind.^[26] Die polycyclischen Verbindungen kön-

nen ähnlich der ausgehend von $(i\text{Pr}_2\text{SiPH}_2)_2$ synthetisierten Verbindung als verbrückte Leiterstruktur beschrieben werden.



Schema 7: Reaktion von $\text{O}(\text{Si}(i\text{Pr})_2\text{PH}_2)_2$ mit MEt_3 ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$).

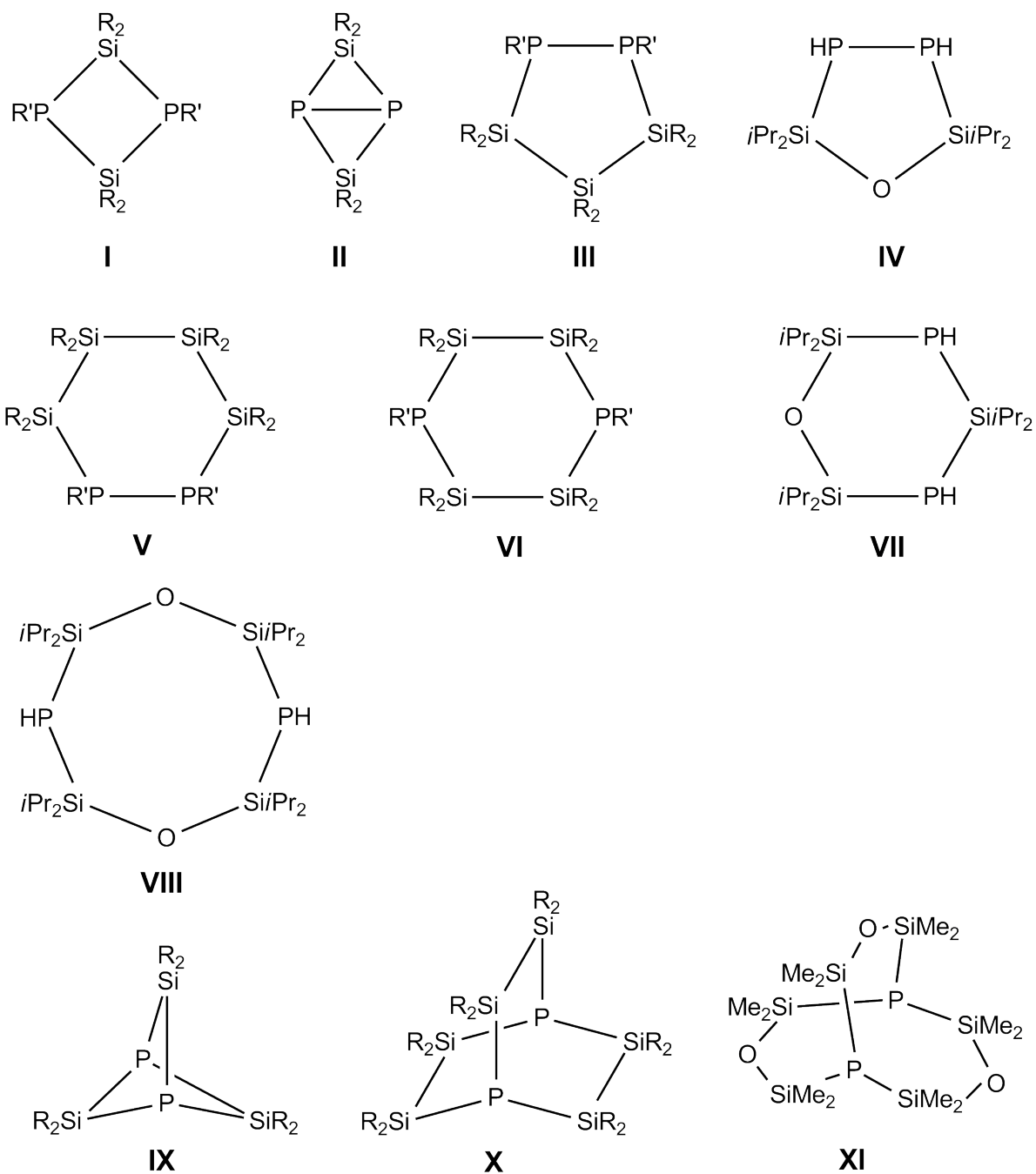
1.3 Cyclische Diphosphanysilane

1.3.1 Aufbau der Ringsysteme

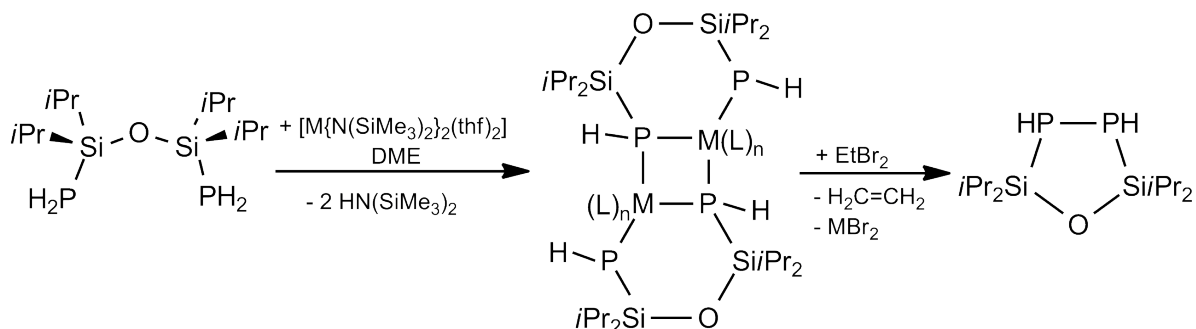
Es gibt eine große Anzahl cyclischer Diphosphanysilane sowie Diphosphanysiloxane, deren Gerüstatomgröße zwischen vier und zehn variiert. In Schema 8 sind die häufigsten Vertreter dieser Spezies dargestellt.

Üblicherweise werden viergliedrige Silicium-Phosphor-Heterocyclen (Typ **I**) durch Cyclokondensation aus Dihalogensilanen und Alkalimetallphosphaniden hergestellt. ^[27,28] Typ **II** kann durch Oxidation der Phosphoratome im Vierring oder direkt durch Umsetzung eines Disilens mit weißem Phosphor synthetisiert werden. ^[29–31] Bei der Umsetzung eines zweifach metallierten Diphosphans mit einem Dihalogentrisilan kann Typ **III** isoliert werden. ^[28] Ein weiterer Zugang zu einem Fünfring mit P-P-Bindung gelingt über die Darstellung eines Diphosphanysiloxans, das durch die Reaktion mit $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) deprotoniert und danach mittels Dibromethan zu einem cyclischen Phosphanysiloxan oxidiert wird (siehe Schema 9). ^[32]

Der Aufbau sechsgliedriger Ringsysteme kann in drei Gruppen aufgeteilt werden: Mit einer P-P-Bindung (Typ **V**), zwei Phosphoratome über zwei Si_2 -Einheiten verbrückt

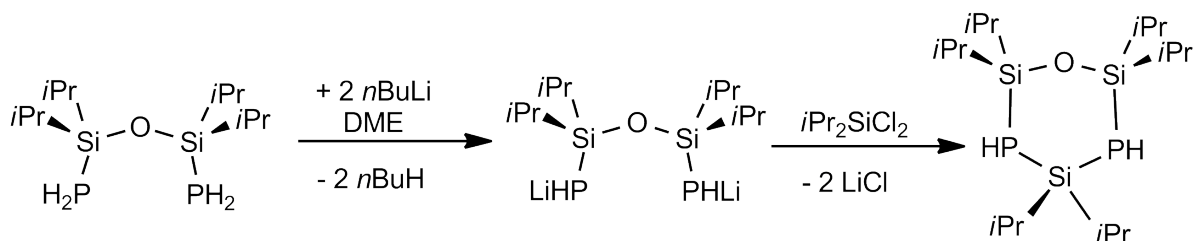


Schema 8: Bisher bekannte cyclische Diphosphanylsilane und Diphosphanylsiloxane.



Schema 9: Zweistufige Synthese des $\text{O}(\text{SiPr}_2\text{PH})_2$ -Rings mit Phosphor-Phosphor-Bindung.

(Typ **VI**) oder die asymmetrische Spezies aus einer Siloxan- und einer Silan-Einheit bestehend (Typ **VII**). Die Darstellung des $(\text{PSi}_2)_2$ -Rings gelang durch die Umsetzung eines Dichlordisilans mit zwei Äquivalenten $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ ^[25], während die Synthese des asymmetrischen Sechsrings mittels Lithiierung des Diphosphanyldisiloxans und der weiteren Umsetzung mit Dichlorsilan erfolgte (Schema 10). ^[33] Auf ähnliche Weise kann der achtegliedrige Ring des Typs **VIII** erhalten werden. Ein Äquivalent des zweifach lithiierten Diphosphanyldisiloxas werden dabei mit einem Äquivalent Dichlordisiloxan zu dem gewünschten Produkt umgesetzt. ^[26]



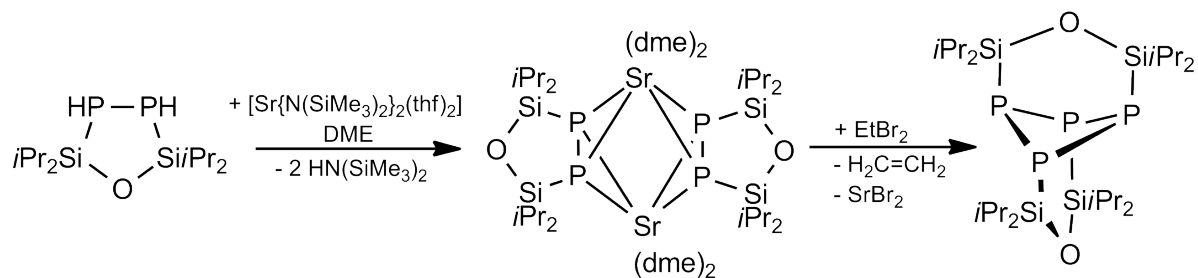
Schema 10: Darstellung des asymmetrischen $\text{O}(\text{SiPr}_2\text{PH})_2\text{SiPr}_2$ -Rings.

Eine weitere Gruppe der cyclischen Phosphanysilane sind die bicyclischen Systeme, die aus vier-, sechs- und achtegliedrigen Ringen aufgebaut sind (Typ **IX-XI**). ^[34] Während der Verbindungstyp **X** über die Zwischenstufen des Monocycluses durch die Umsetzung mit je einem weiteren Äquivalent des Dichlordisilans und $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ synthetisiert werden kann, erfolgt die Darstellung des Siloxankäfigs (Typ **XI**) in einer einstufigen Reaktion. ^[6,25]

1.3.2 Reaktionen der cyclischen Phosphanylsilane

Bei den cyclischen Phosphanylsilanen wurden wie bei deren acyclischen Analoga Untersuchungen zum Reaktionsverhalten gegenüber Metallorganen durchgeführt. In der Literatur finden sich sowohl Umsetzungen mit Hauptgruppenelementen, vor allem mit Verbindungen der Gruppe 1 und 2, als auch mit Übergangsmetallverbindungen.

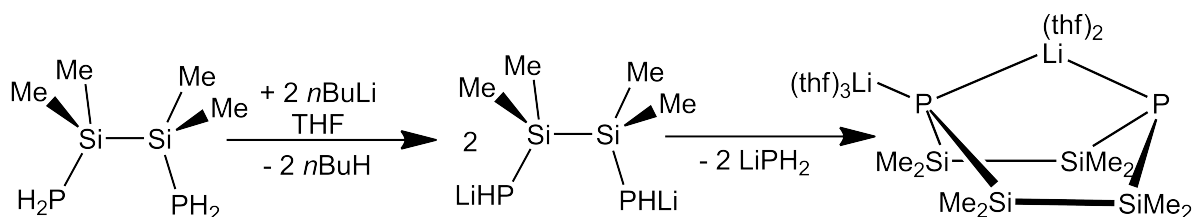
So wurde der viergliedrige Ring $\text{Mes}_2\text{Si}_2(\text{PH})_2$ von DRIESS ET AL. mit $\text{M}(\text{CO})_5 \cdot \text{thf}$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$) zu den P,P'-Bis(pentacarbonylmetall)-Komplexen umgesetzt. [31] Die cyclischen Phosphanylsilane besitzen noch acide Protonen am Phosphoratom die als Säure in einer Brønsted-Säure-Base-Reaktionen fungieren können. So konnte im Arbeitskreis VON HÄNISCH der $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})_2$ -Fünfring mit Strontiumsilaanid zur Reaktion gebracht werden. Es kommt zur Bildung des $[\text{Sr}\{(\text{iPr}_2\text{SiP})_2\text{O}\}_2(\text{dme})_2]_2$ -Komplexes. Das molekulare Gerüst besteht aus einem verzerrten Oktaeder, in dem beide apikalen Positionen von den Strontiumionen eingenommen werden. Anders als bei der Reaktion mit der offenkettigen Spezies $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)_2$ die in Kapitel 1.2.2 beschrieben wurde, bildet sich kein zentraler Sr_2P_2 -Vierring der die beiden Diphosphanylsiloxan-Anionen verbindet sondern die für die Bariumspezies beobachtete Form. Dieser Komplex kann mit 1,2-Dibromethan durch oxidative Kupplung zu einem P_4 -Ring umgesetzt werden (Schema 11). Die Phosphoratome des Rings sind über $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2$ -Einheiten überbrückt, woraus eine all-*trans*-Konfiguration resultiert. [32]



Schema 11: Reaktion des $\text{O}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})_2$ -Rings mit $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2]$ und Oxidation mit 1,2-Dibromethan.

Es sind nur wenige Metallkomplexe der sechsgliedrigen Diphosphanylsilanringe bekannt. So findet sich zum Typ **VI** ein Übergangsmetallkomplex der Zusammensetzung $(\text{CO}_4)\text{Mo}\{\text{PPh}(\text{Si}_2\text{Me}_4)_2\text{PPh}\}$. [35] Zwei weitere Komplexe werden bei der Umsetzung des linearen 1,2-Diphosphanyltetramethylsilans mit $n\text{BuLi}$ bzw. $\text{Ga}i\text{Pr}_3$ erhalten. Die zunächst gebildeten metallierten Spezies sind nicht stabil und lagern sich unter Disproportio-

nierung zu den Komplexen $[\text{Li}_2(\text{Me}_4\text{Si}_2\text{P})_2(\text{thf})_5]$ (siehe Schema 12) bzw. $[(\text{Ga}\text{Pr}_2)_2(\text{Ga}\text{Pr}_3)(\text{Me}_4\text{Si}_2\text{P})_2]$ um. ^[36]



Schema 12: Reaktion von $\text{Me}_4\text{Si}_2\text{PH}_2$ mit $n\text{BuLi}$.

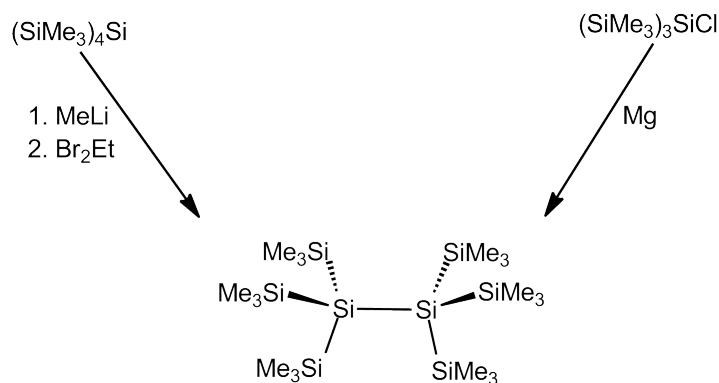
Erdalkalimetallverbindungen werden bei der Umsetzung des asymmetrischen $\text{O}(\text{Si}\text{Pr}_2\text{PH})_2\text{-Si}\text{Pr}_2$ mit $[\text{M}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) erhalten. ^[33] Auf die gleiche Weise können die Erdalkalimetallderivate des Diphosphanylsiloxanrings $[\text{O}(\text{Si}\text{Pr}_2)_2\text{PH}]_2$ dargestellt werden. In beiden Fällen, werden die Metallatome von den zwei Phosphoratomen über dem Heterocyclus koordiniert. ^[32]

Die bicyclischen Ringsysteme können aufgrund des freien Elektronenpaars am Phosphoratom als σ -Donor-Ligand eingesetzt werden. Die einzige literaturbekannte Verbindung des silanverbrückten Phosphorkäfigs (Typ X) ist ein P, P' -Diboran-Addukt. ^[25] Für die Verbindung $[\text{P}_2\{(\text{SiMe}_2)_2\text{O}\}_3]$ sind die P, P' - $\text{M}(\text{Et}_3)$ -Addukte ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$) und das P, P' - $\{\text{W}(\text{CO})_5\}_2$ -Addukt bekannt. ^[6, 37]

1.4 Verzweigte Silane

Das erste verzweigte Silan, das Tris(triphenylsilyl)-Silan wurde 1959 von GILMAN ET AL. in einer Ausbeute von 4.4% durch eine Reaktion von Triphenylsilyllithium mit Tetrachlorsilan erhalten. ^[38] Aufgrund der geringen Ausbeute und des sehr großen sterischen Anspruches wurden mit $(\text{Ph}_3\text{Si})_3\text{SiH}$ keine weiteren Umsetzungen durchgeführt. Erste Reaktionen mit verzweigten Silanen wurden Mitte der 60iger Jahre in der Arbeitsgruppe GILMAN mit dem sterisch weniger anspruchsvollen Silanen Tetrakis(trimethylsilyl)silan bzw. Tris(trimethylsilyl)chlorsilan durchgeführt. Beide Umsetzungen führten zu dem stark verzweigten und symmetrischen Polysilan Hexakis(trimethylsilyl)disilan (Schema 13). ^[39–41]

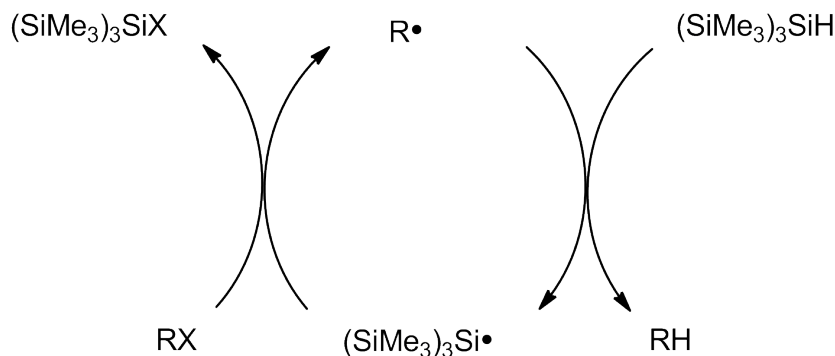
Seit dem wurde eine Reihe verzweigter Silane synthetisiert und eingehend auf strukturelle und elektronische Eigenschaften untersucht. ^[42–46] Die Darstellung solcher Verbindungen



Schema 13: Darstellung des Hexakis(trimethylsilyl)disilan.

erfolgt durch die Umsetzung metallierter Silane mit Halogensilanen unter Salzabspaltung. Einen weiteren Zugang stellt die reduktive Wurtz-Kupplung dar, bei der mittels elementarem Lithium Si-Si-Bindungen zwischen Halogensilanen geknüpft werden.^[47]

Verzweigte Silane bzw. ihre funktionalisierten Derivate werden in der Organik als Katalysatoren eingesetzt: Das Tris(trimethylsilyl)silan katalysiert die Reduktion halogenierter organische Moleküle. Die in Schema 14 dargestellte zweistufige, radikalische Reaktion kann mittels UV-Licht oder einem Radikalstarter initiiert werden.^[48] Die Reaktion findet auch in Anwesenheit unterschiedlicher funktioneller Gruppen wie Alkohole, Thioestern oder Cyaniden statt. Auch kann mit $\text{HSi}(\text{SiMe}_3)_3$ unter gleichen Bedingungen eine Hydrosilylierung an C-C-Doppelbindungen durchgeführt werden.^[43]

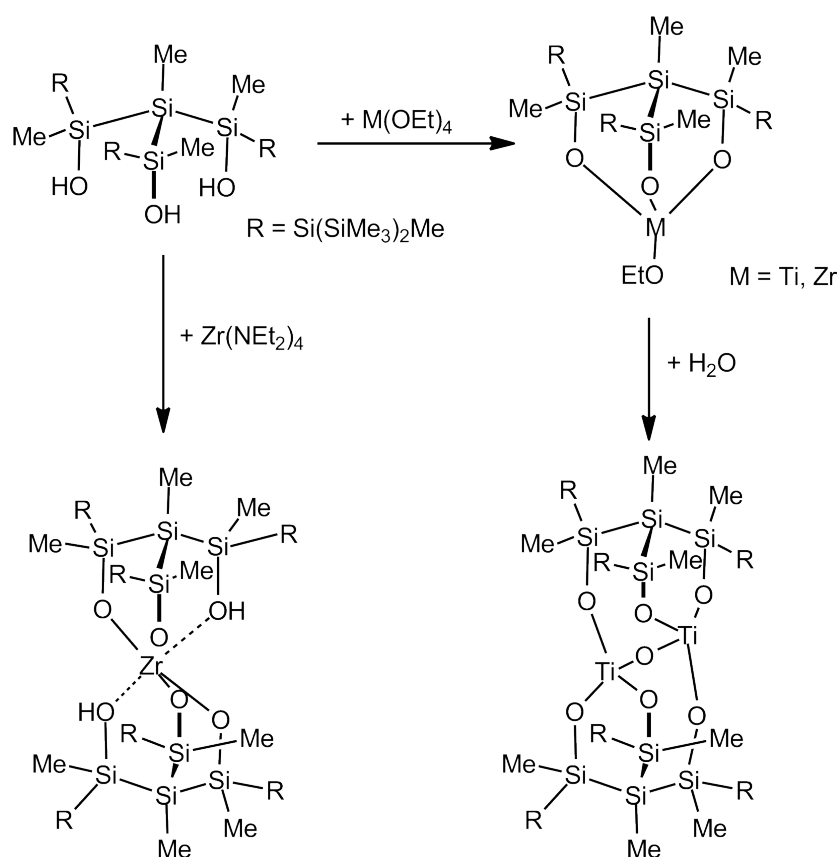


Schema 14: Reaktionsschema der Reduktion halogenierter organischer Moleküle.

Die katalytische Aktivität von Metall-Silanol-Komplexen (POSS = Polyeder Oligosilsequioxane) zur Olefin-Polymerisation, Olefin-Metathese und C-H-Aktivierung wurde von den Arbeitsgruppen FEHER^[49,50], DUCHATEAU^[51,52] und EDELMANN^[53,54] eingehend untersucht. Die Synthese eines monomeren polydentaten Siloxan-Liganden und

dessen Derivatisierung gelang KREMPNER ET AL.. Bei der Umsetzung des Trisilanols $\text{MeSi}(\text{SiMeROH})_3$ ($\text{R} = \text{Si}(\text{SiMe}_3)_2\text{Me}$) mit Amiden oder Alkoxiden der Gruppe 4 können, wie in Schema 15 gezeigt, unterschiedliche Strukturen beobachtet werden.

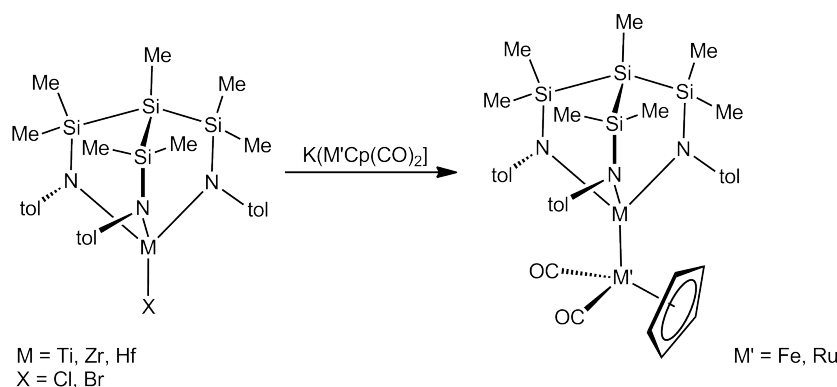
Die Reaktion mit $\text{Zr}(\text{NEt}_2)_4$ bildet einen einkernigen Komplex, in dem Zr^{4+} von zwei $\text{MeSi}\{(\text{SiMeRO})_2(\text{SiMeROH})\}^2$ -Liganden koordiniert ist. Auffällig in dieser Struktur ist, dass nur vier der sechs koordinierenden OH-Gruppen deprotoniert sind. Die Umsetzungen der Metallalkoxide ergeben zunächst die Verbindungen $[\text{MeSi}(\text{SiMeRO})_3\text{MOEt}]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$). Bei Umsetzungen mit dem wasserhaltigen Trisiloxan bildet sich mit $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ ein zweikerniger Komplex (siehe Schema 15), in dem die Metallionen über ein Sauerstoffatom verknüpft sind.



Schema 15: Metallkomplexe des verzweigten Trisiloxans $\text{MeSi}(\text{SiMeROH})_3$.

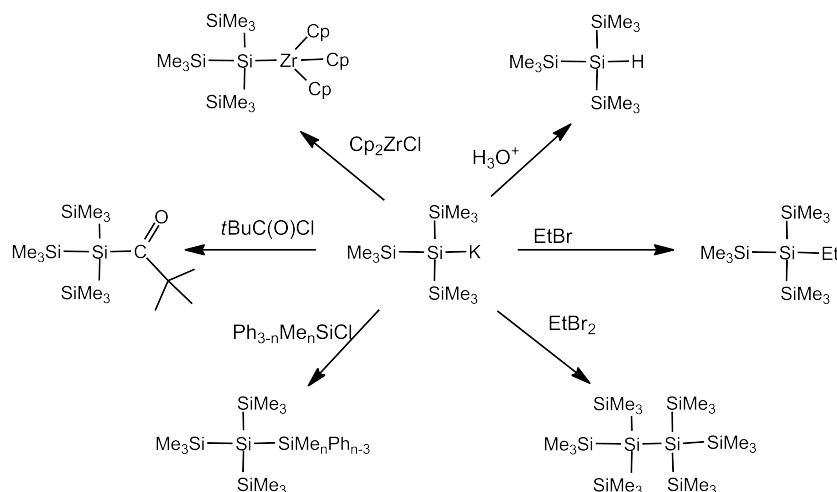
GADE und Mitarbeiter konnten einen amino-funktionalisierten tripodalen Siliciumliganden darstellen und Umsetzungen mit Gruppe 4 Elementen ($\text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) isolieren. Es bilden sich einkernige Komplexe der Zusammensetzung $[\text{MeSi}\{\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-tol})\}_3\text{MX}]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).^[55] In weiteren Umsetzungen konnten bimetallische Verbindungen der

allgemeinen Zusammenstezung $[\text{MeSi}\{\text{SiMe}_2\text{N}(p\text{-tol})\}_3\text{M-M}'(\text{CO})_2\text{Cp}]$ ($\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ru}$) synthetisiert werden (Schema 16).^[56]



Schema 16: Bimetallische Verbindungen des Triaminotetrasilans $\text{MeSi}\{\text{SiMe}_2\text{NH}(p\text{-tol})\}_3$.

Die Chemie der verzweigten Silane beschränkt sich nicht auf die Funktionalisierung und Derivatisierung der dendritischen Siliciumatome, sondern kann auch gezielt am zentralen Siliciumatom durchgeführt werden. Die Verbindung Lithium-tris(trimethylsilyl)silanid konnte 1965 von GILMAN ET AL. bei der Umsetzung von $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Si}$ mit MeLi erhalten werden.^[40] Die metallierten Silaniden wurde unter anderem zur Synthese unterschiedlichster Verbindungen (siehe Schema 17)^[57] oder zur Darstellung von Silenen bei Sila-Peterson Reaktionen verwendet.^[58]

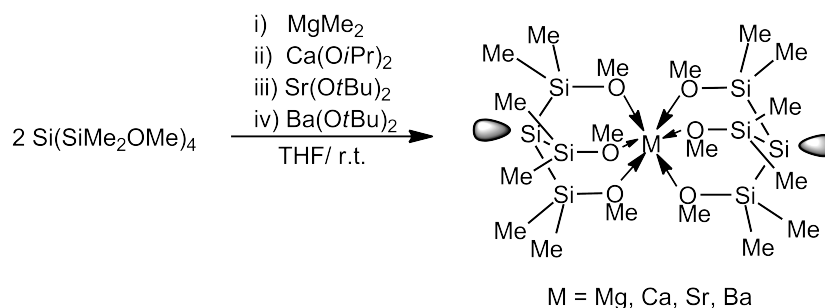


Schema 17: Reaktionen mit dem metallierten Silanid $[\text{KSi}(\text{SiMe}_3)_3]$.

Ein weiteres Anwendungsgebiet für verzweigte Silane ist die Abschirmung und Sta-

bilisierung von ungewöhnlichen Bindungsverhältnissen wie etwa in den Verbindungen $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiTe}]_4\text{Te}_2\text{Sn}_4$ ^[59], $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiPM}]_4$ oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiAsM}]_4$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Pb}$) ^[60].

Durch die Substitution einer Methyl- durch eine Methoxygruppe an den SiMe_3 -Einheiten des $\text{Si}(\text{SiMe}_3)_4$ konnten sowohl die Silanide der Alkalimetalle Li, Na, K als auch die der Erdalkalimetalle Mg, Ca, Sr und Ba dargestellt und kristallographisch untersucht werden. In den Kristallstrukturen der Alkalimetallderivate lassen sich Ketten (Li, Na), in denen das Metallion die Silanide miteinander verknüpft, und Heterokubane (K) beobachten ^[61], während die Verbindungen der 2. Gruppe einkernige Komplexe mit der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{M}\{\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{OMe})_3\}_2]$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) bilden (Schema 18), in denen das Metallion sechsfach von den Methoxygruppen koordiniert ist. ^[62]



Schema 18: Darstellung der Erdalkalimetallsilanide mit zwei nackten Silylanionen.

Das verzweigte Silan $\text{Si}[\text{SiMe}_2\text{Cl}]_4$ ist Edukt für die siloxanverbrückte Käfigverbindungen $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2)_3\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$. Diese wurde 1988 von LICKISS ET AL. bei der Hydrolyse von $\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_4$ in einem Wasser/Diethylether/Anilin-Gemisch erhalten. $\text{ClMe}_2\text{Si}-\text{Si}(\text{SiMe}_2\text{OSiMe}_2)_3\text{Si}-\text{SiMe}_2\text{Cl}$ ist das erste und bisher einzige Molekül der bicyclisch, siloxanverbrückten Verbindungen mit einem Siliciumatom als Brückenkopfatom. ^[63]

Untersuchungen zu phosphorfunktionalisierung verzweigter Silane wurden bisher lediglich bei zwei Verbindungen beschrieben. So konnte DRIESS ET AL. bei der Umsetzung von $t\text{BuSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ die bicyclische Verbindung $(t\text{BuHSi})_2(\text{SiMe}_2)_4\text{P}_2$ isolieren, während im Arbeitskreis VON HÄNISCH eine PH_2 -funktionalisierung an dem tripodalen Tetrasilan $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ bei der Reaktion mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ erfolgreich durchgeführt wurde.

2 Aufgabenstellung und Zielsetzung

Wie in Kapitel 1 beschrieben, konnten nach aktuellem Stand der Forschung die Darstellung der primären und sekundären Silylphosphane sowie der Diphosphanylsilane, -disilane und -disiloxane und deren Umsetzungen mit Metallorganen bzw. -amiden eingehend untersucht werden. Auch sind solche Studien an cyclischen Verbindungen mit zwei Phosphanyleinheiten im Ringgerüst durchgeführt worden. Ausgehend von den siloxanbasierten Verbindungen konnten bicyclische Moleküle, anorganische Kryptandenanaloge, dargestellt und auf ihre Koordinationseigenschaften untersucht werden.

Ziel dieser Arbeit ist zunächst die Umsetzungen mit dem, aus der Diplomarbeit hervorgegangenen, dreifach PH_2 -funktionalisierten, verzweigten Tetrasilan $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ mit Erdalkalimetallsilazaniden und Organen der Gruppe 13 durchzuführen und die veränderte Reaktivität im Vergleich zu den in Kapitel 1 beschriebenen Verbindungen zu untersuchen. Es wird aufgrund der drei PH_2 -Gruppen im Molekül und des starren, tripodalen Siliciumgerüsts eine stark veränderte Strukturchemie erwartet.

Des Weiteren soll der tripodal verzweigte Silylligand mit sterisch anspruchsvolleren Substituenten synthetisiert und dessen Funktionalisierung mit den etablierten Phosphanylüberträgerreagenzien untersucht werden. Die daraus erhaltenen Verbindungen gilt es auf ihre Reaktivität gegenüber Erdalkalimetallsilazaniden zu untersuchen und strukturell zu charakterisieren.

Neben Versuchen zur Funktionalisierung des verzweigten Silans mit PH_2 -Gruppen, sollen auch Reaktionen des $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ -Moleküls und dem, in dieser Arbeit dargestellten, Trichlortetrasilans mit Li_3P und $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3$ untersucht werden.

Die räumliche Anordnung im $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ -Molekül legt nahe, dass durch gezielte Hydrolyse und Kondensation die bicyclische siloxanverbrückte Verbindung mit Silicium als Brückenkopfatom aufgebaut werden kann. Der Phenylsubstituent im Molekül ist eine hervorragende Abgangsgruppe und ermöglicht somit eine Folgechemie des bicyclischen Systems.

Neben der Charakterisierung durch Einkristallstrukturanalyse sollen mittels NMR- und IR-Spektroskopie, sowie Massenspektroskopie und Elementaranalyse die Strukturen und Eigenschaften aller Verbindungen vollständig aufgeklärt werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthese und Strukturen der Erdalkalimetall-Derivate von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$

Wie bereits in der Einleitung beschrieben (siehe Seite 17), konnte in der, dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit die Verbindung $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ in einer dreistufigen Synthese dargestellt werden. Mittels Brønsted-Säure-Base-Reaktionen dieses verzweigten Silylphosphans mit den Bis(trimethylsilyl)amiden der Erdalkalimetalle (Ca, Sr und Ba) soll die Strukturchemie der Komplexe des deprotonierten Liganden untersucht und mit verwandten Komplexen der bereits bekannten Liganden mit zwei PH_2 -Gruppen verglichen werden. Diese Umsetzungen führen zu drei- bzw. vierkernigen Komplexen unterschiedlichster Struktur motive.

3.1.1 Molekülstruktur von $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_4](1)$

Die Reaktion des $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ mit $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ wird in DME bei 0 °C durchgeführt. Dabei bildet sich unter Deprotonierung der PH_2 -Gruppen der dreikernige Komplex $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_4](1)$, in dem drei Ca^{2+} -Ionen von zwei $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3^{3-}$ -Liganden koordiniert werden. Verbindung **1** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält ein Molekül pro Elementarzelle. Die durch die kristallographische C_2 -Symmetrie erzeugten Atome (2-x, -y, -z) sind durch Apostrophe in Abbildung 3.1 gekennzeichnet.

Die drei Ca^{2+} -Ionen im Molekül bilden eine lineare Kette mit einem Ca-Ca-Ca-Winkel von exakt 180°. Eine derartige Anordnung von Erdalkalimetallionen ist in der Phosphanidchemie bisher erst bei drei weiteren Verbindungen beschrieben worden.^[20,64,65] Das zentrale Ca^{2+} -Ion wird durch alle sechs Phosphoratome der beiden $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3^{3-}$ -Liganden mit einem mittleren Ca(1)-P-Abstand von 296.7 pm koordiniert. Das Koordinationspolyeder um das zentrale Calciumion entspricht einem entlang einer dreizähligen Achse elongierten Oktaeders. Die äußereren Calciumionen werden durch drei Phosphor-

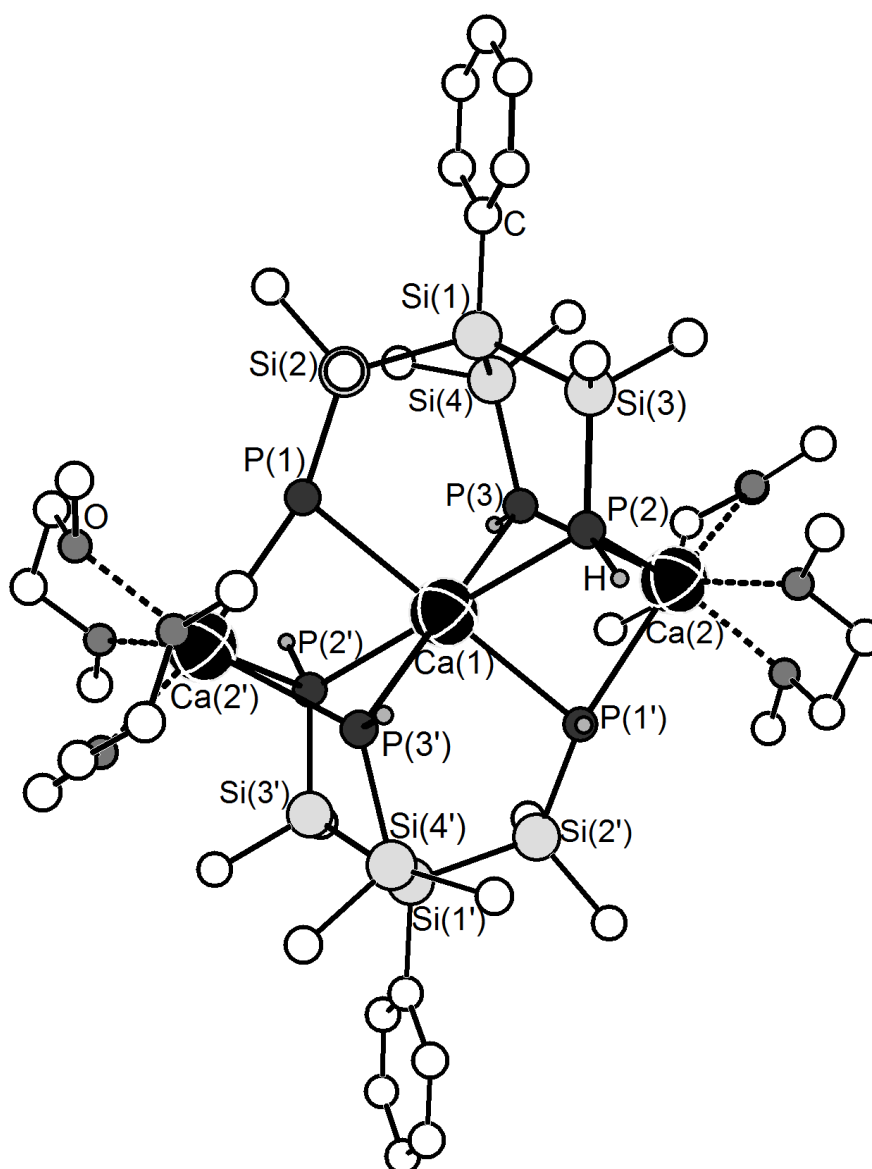


Abbildung 3.1: Molekülstruktur von **1** im Kristall.

Tabelle 3.1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **1**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	235.7(2)-235.9(2)	Ph-Si-Si	106.3(3)-109.3(2)
Si-P	219.8(3)-220.1(1)	Si-Si-P	107.0(1)-115.1(2)
P-Ca	292.(3)-298.9(3)	Ca(1)-P-Ca(2)	85.3(6)-86.7(8)
Ca-Ca	404.7(1)	P-Ca-P	71.2(2)-108.8(2)

atome und je zwei DME-Liganden koordiniert und erreichen so die Koordinationszahl sieben. Die hier beobachteten Ca(2)-P-Abstände betragen gemittelt 295.9 pm, somit liegen alle Ca-P-Bindungslängen von **1** im Bereich literaturbekannter Verbindungen.^[20,65] Die sechs Phosphor- und drei Calciumionen bilden zusammen zwei über gemeinsame Ecken verknüpfte trigonale Bipyramiden, deren Calciumatome einen Abstand von 404.7 pm zueinander aufweisen. Die Calcium-Calcium-Abstände liegen im charakteristischen Bereich für solche zwei bzw. dreikernigen Phosphanidkomplexe, wie beispielsweise in $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)\}_2(\text{thf})]_2[\text{Ca}\{\text{P}(\text{H})\text{Si}^t\text{Bu}_3\}_4]$ ^[65] oder $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCa}\{\mu\text{-P}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3\}_3\text{Ca}(\text{thf})_3]$.^[66] Im Gegensatz dazu nehmen die Calciumionen in der Verbindung $[\text{Ca}_3(i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{PH})_2)_3(\text{thf})_6]$, die aus der Reaktion von $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ mit $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{PH}_2)_2$ erhalten werden konnten, nur einen Abstand von 344 pm zueinander ein.^[20] Auffällig an der Molekülstruktur von **1** ist die Differenz von 20° der Winkelsumme der Phosphoratome P(2) und P(3) im Vergleich zu P(1). Unter Vernachlässigung der Wasserstoffatome betragen die Winkelsummen von P(2) und P(3) 325° während P(1) eine von 345° aufweist. Damit das Calciumatom im Zentrum des Moleküls koordiniert werden kann, ist die P(1)-Ca(1)-Bindungslänge von 298.9 pm um 6 pm länger als die der beiden Phosphoratome P(2) und P(3). Dardurch kommt es zu einer Aufweitung des Si(1)-Si(2)-P(1)-Bindungswinkels um 6° wodurch das Phosphoratom in die Nähe einer trigonal-planaren Umgebung kommt, die bei den zuvor erwähnten Verbindungen beobachtet werden konnten.^[20,64,65]

3.1.2 Molekülstruktur von $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (**2**)

Das Ergebnis der Umsetzung des dreifach phosphanylsubstituierten Tetrasilans $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ mit $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ in DME bei -25 °C führt zu einer partiellen Zweifachdeprotonierung der Phosphanyl-Gruppen und infolge dessen zu einer gänzlich anderen Molekülstruktur. Aus der Reaktionslösung werden bei -8 °C Kristalle der Verbindung $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (**2**) erhalten. Verbindung **2** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Symmetrieäquivalente Atome (-x, -y, -z) werden in Abbildung 3.2 mit einem Apostroph gekennzeichnet.

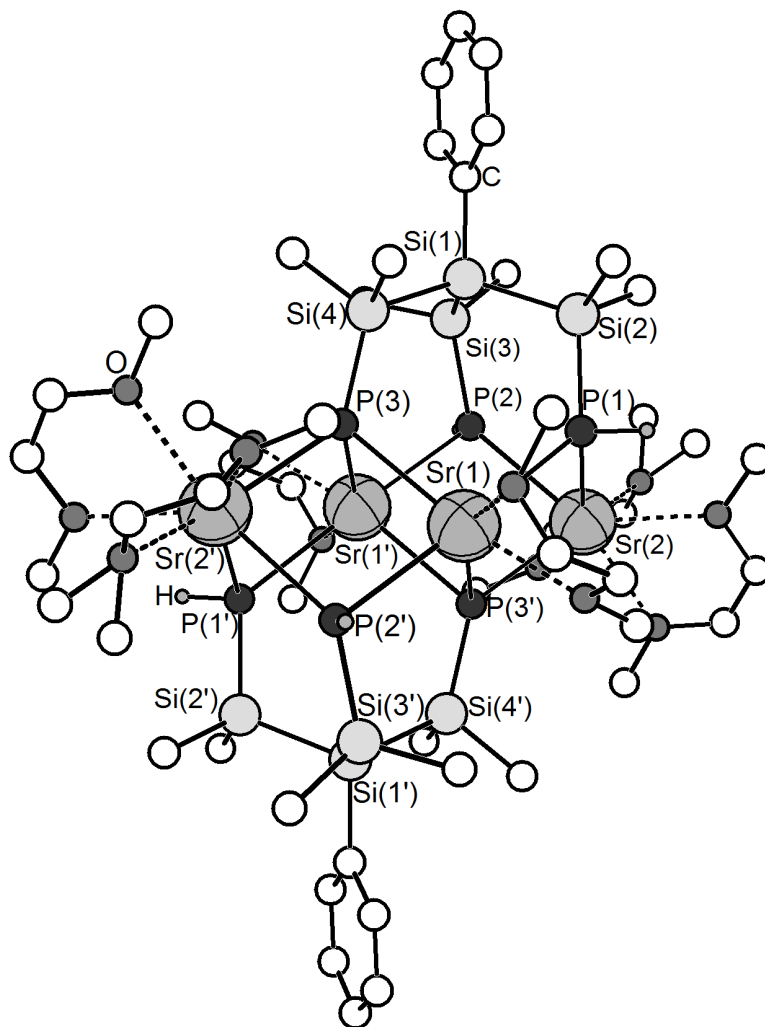

 Abbildung 3.2: Molekülstruktur von **2** im Kristall.

 Tabelle 3.2: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **2**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	236.4(1)-237.8(2)	Ph-Si-Si	105.6(3)-112.4(2)
Si(2/3)-P(1/2)	220.7(2)	Si-Si-P	110.1(2)-118.3(1)
Si(4)-P(3)	215.9(2)	Sr-P-Sr	84.2(1)-98.4(1)
P-Sr	307.9(1)-313.1(1)	P-Sr-P	82.9(1)-86.5(1)
P(3)-Sr(1)	301.9(1)	P(3)-Sr(1)-P(1)	92.9(1)
P(3)-Sr(2)	301.9(1)	P(3)-Sr(1)-P(3')	99.0(1)
		P(3)-Sr(1')-P(3')	95.8(1)

Die Molekülstruktur lässt sich als vierkerniger Komplex beschreiben, in welchem vier Sr^{2+} -Ionen von zwei $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})^4$ -Liganden koordiniert werden. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Sr_4P_6 -Gerüsts, das aus zwei über eine gemeinsame Sr_2P_2 -Fläche verknüpften Heterokubankäfigen besteht, denen jeweils eine Sr-Ecke fehlt. Die $\text{P}(1)\text{-Sr}(1)\text{-P}(2')$ - bzw. $\text{P}(1')\text{-Sr}(1')\text{-P}(2)$ -Fragmente weichen mit einem Bindungswinkel von 176.8° nur geringfügig von der Linearität ab. Die Innenwinkel der Vierecksflächen in den Heterokubane liegen zwischen 82.9° und 98.4° . Die Phosphoratome $\text{P}(3)$ und $\text{P}(3')$ (siehe Abbildung 3.2) binden an je drei Strontiumione und sind vollständig deprotoniert, während die Phosphoratome $\text{P}(1)$, $\text{P}(2)$, $\text{P}(1')$ und $\text{P}(2')$ je ein Wasserstoffatom tragen und zusätzlich an zwei Strontiumionen binden. Die äußeren Strontiumionen $\text{Sr}(2)$ und $\text{Sr}(2')$ binden an drei Phosphoratome sowie an zwei DME-Moleküle und erreichen so die Koordinationszahl sieben, während $\text{Sr}(1)$ und $\text{Sr}(2)$ an vier Phosphoratome binden und nur einen DME-Liganden tragen.

Auffällig an der Molekülstruktur von **2** sind die verkürzten Bindungen von $\text{P}(3)$ sowohl zu den Strontiumionen als auch zu den benachbarten Siliciumatome. So betragen die Bindungen $\text{P}(3)\text{-Sr}(1)$ 304.9 pm, $\text{P}(3)\text{-Sr}(2)$ 301.2 pm bzw. $\text{P}(3)\text{-Sr}(3)$ 301.1 pm, wo hingegen die restlichen P-Sr-Bindungen zwischen 307.9 und 311.4 pm variieren. Die Differenz der P-Si-Bindungen liegt bei ca. 5 pm. Während der $\text{P}(3)\text{-Si}(4)$ -Bindungsabstand 215.9 pm aufweist, sind die Bindungen $\text{P}(1)\text{-Si}(2)$ 220.6 pm bzw. $\text{P}(2)\text{-Si}(3)$ 220.7 pm lang. Eine Aufweitung der $\text{Si}(4)\text{-C}$ -Bindungen kann jedoch nicht beobachtet werden, so dass eine deutlich bindende Wechselwirkung zwischen dem freien Elektronenpaar des $\text{P}(3)$ mit p -Orbitalcharakter und den σ^* -Orbitalen der Si-C-Bindung als Begründung für die verkürzten Bindungen von $\text{P}(3)$ zu $\text{Si}(4)$ ausgeschlossen werden kann. Eine mögliche Ursache ist die höhere negative Ladung des zweifach deprotonierten Phosphoratoms und die daraus resultierende stärkere elektrostatische Wechselwirkung mit dem Sr^{2+} -Ion und dem positiv polarisierten Siliciumatom. Der Vergleich mit entsprechenden Bindungen gemischter Phosphanide/Phosphandiide des Strontiums, wie beispielsweise $[\text{Sr}_6(\text{PSiR}_3)_4(\text{PHSiR}_3)_4(\text{thf})_4]$ ($\text{R} = i\text{Pr}, t\text{Bu}$) [67], zeigen ähnliche Unterschiede in den Bindungslängen. Auch in diesen Molekülen sind Bindungen der Phosphandiide zu den Strontiumionen kürzer, jedoch ist keine P-Si-Bindungsverkürzung zu beobachten.

3.1.3 Molekülstruktur von $[\text{Ba}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}(\text{dme})_6]$ (**3**)

Die Umsetzung des phosphanylsubstituierten Tetrasilans $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ mit $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ in DME bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ ergibt eine dritte Molekülstruktur, die sich von den zwei zuvor beschriebenen Verbindungen **1** und **2** unterscheidet. Die entstandene Verbindung $[\text{Ba}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}(\text{dme})_6]$ (**3**) ist ein dreikerniger Komplex, in welchem wie in Verbindung **1** jede Phosphanylgruppe einfach deprotoniert ist und die in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisiert.

Im Molekül ordnen sich zwei $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3^{3-}$ -Liganden derart an, dass die sechs Phosphoratome ein trigonales Prisma bilden, dessen Vierecksflächen von je einem Ba^{2+} -Ion überkappt werden (siehe Abbildung 3.3). Die Bariumionen werden zusätzlich durch je zwei DME-Liganden koordiniert und erreichen so Koordinationszahl acht. Die vier vom Bariumion überkappten Phosphoratome spannen nahezu planare Ebenen mit Innenwinkeln von $88.1\text{--}92.3^\circ$ und Torsionswinkeln von 178.15° bis 178.24° auf. Die Phosphor-Barium-Abstände liegen im Bereich von mindestens 326.2 pm und maximal 335.0 pm, was für die Koordinationszahl acht charakteristisch ist. So zeigt die Verbindung $[\text{Ba}\{\text{P}-(2,2,5,5(\text{CH}_3)_4\text{Si}_2\text{C}_2\text{H}_4)\}(\text{dme})_3]$, ebenfalls mit Koordinationszahl acht, eine P-Ba-Abstand von 333 pm, wo hingegen der Komplex $[\text{Ba}\{\text{P}(\text{Si}i\text{PrMe}_2)_2\}_2(\text{thf})_4]$ einer Koordinationszahl von sechs einen Ba-P-Abstand von 320 pm aufweist. ^[68,69]

Der auffällige strukturelle Unterschied der Calciumverbindung **1** im Vergleich zu Verbindung **3** ist vermutlich auf den größeren Ionenradius der Ba^{2+} -Ionen zurückzuführen. Da die Phosphoratome in ein starres Silangerüst eingebunden sind, ist die Bildung eines ausreichend großen P_6 -Polyeder zur Koordination eines Ba^{2+} -Ion an alle sechs P-Atome im Inneren nicht möglich. Zudem können die Bariumionen durch die Koordination an vier Phosphoratome und die zusätzliche Koordination von je zwei DME-Liganden die bevorzugte Koordinationszahl acht erreichen. Durch diesen strukturellen Unterschied erreichen die Phosphoratome, unter Vernachlässigung des Wasserstoffatoms, eine durchschnittliche Winkelsumme von $347,2^\circ$ ohne eine Si-Si-P-Bindungsaufweitung.

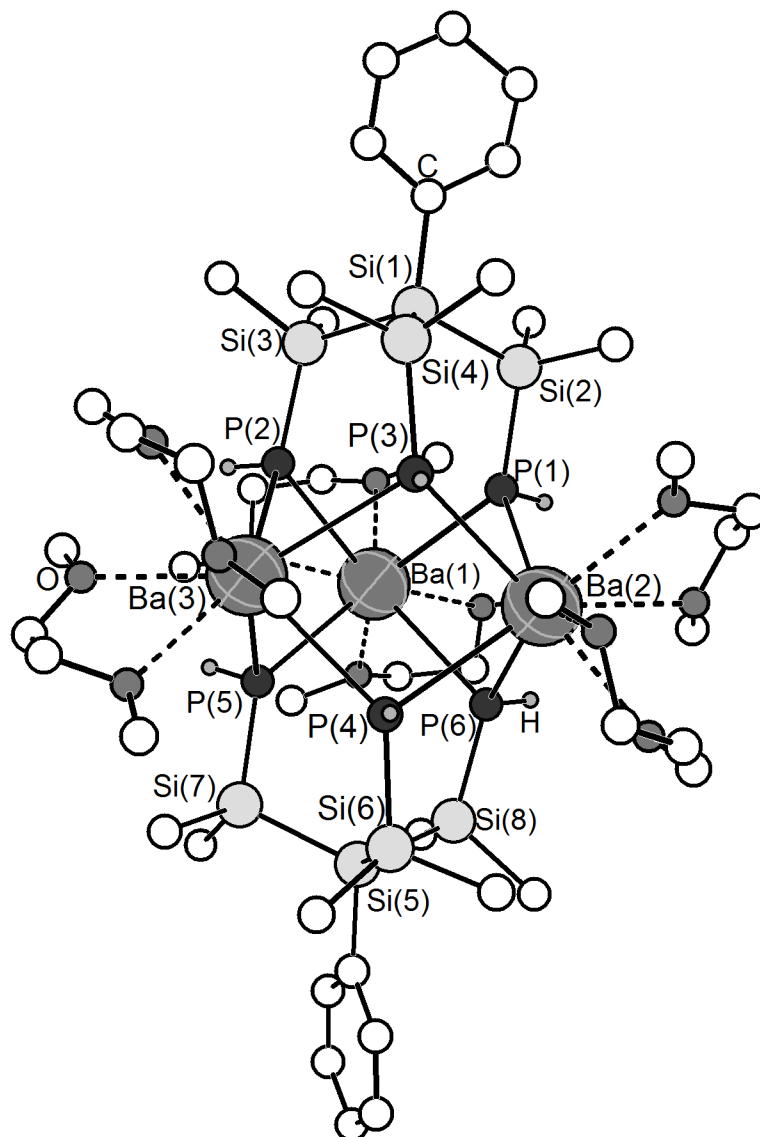


Abbildung 3.3: Molekülstruktur von **3** im Kristall.

Tabelle 3.3: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **3**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	234.0(1)-236.8(2)	Ph-Si-Si	101.5(1)-111.1(1)
Si-P	219.8(4)-221.6(5)	Si-Si-P	108.4(1)-112.7(1)
P-Ba	326.2(4)-335.0(4)	Ba-P-Ba	96.6(4)-99.7(4)
		P-Ba-P	71.3(1)-120.3(1)

3.1.4 Spektroskopische Untersuchungen der Verbindungen 1-3:

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen der Verbindungen **1**, **2** und **3** gestalten sich als praktisch unmöglich. Einmal aus der Reaktionslösung kristallisiert, können die Verbindungen je nach verwendetem Lösungsmittel entweder nicht mehr in Lösung gebracht werden oder es kommt zu komplexen Folgereaktionen bzw. Zersetzungsprozessen, die sich im ^{31}P -NMR-Spektrum durch eine Vielzahl von Signalen unterschiedlicher Multiplizitäten bemerkbar machen.

Die Protonen der Phosphoratome im Liganden können sowohl bei der Strukturaufklärung isotrop verfeinert sowie im IR-Spektrum, wie erwartet bei ca. 2250 cm^{-1} , beobachtet werden. Es kommt durch die Metallierung der Phosphangruppen des Silanmoleküls zu einer Erniedrigung der Wellenzahl der P-H-Streckschwingung. Dieses Phänomen wurde schon bei ähnlichen Phosphan-/Phosphanidverbindungen beschrieben.^[9] In der Ausgangsverbindung liegt die Wellenzahl bei 2275 cm^{-1} , während bei den Phosphanidspezies die P-H-Bande bei 2215 cm^{-1} für Verbindung **1**, 2260 cm^{-1} für Verbindung **2** und 2218 cm^{-1} für Verbindung **3** zu beobachtet sind.

3.1.5 Molekülstruktur von $[\text{PhSi}\{\text{SiMe}_2\text{P}(\text{H})\text{Ga}i\text{Pr}_2\}_3]$ (**4**)

Wird $\text{Ga}i\text{Pr}_3$ mit $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ umgesetzt, bildet sich unter Propanabspaltung die Verbindung $[\text{PhSi}\{\text{SiMe}_2\text{P}(\text{H})\text{Ga}i\text{Pr}_2\}_3]$ (**4**), die einen adamantanartigen Aufbau aufweist. Verbindung **4** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle.

Der Adamantankäfig besteht aus einem sechsgliedrigen Ga_3P_3 -Ring, dessen Phosphoratome durch das $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3$ -Fragment miteinander verbunden sind. Vor einigen Jahren gelang der Arbeitsgruppe MARSCHNER die Darstellung eines molekularen Si_{10} -Adamantankäfigs.^[70] Der sukzessive (formale) Austausch von Si_2 -Einheiten in einem solchen Adamantan durch isovalenzelektronische GaP-Gruppen führt zunächst zu Verbindung **4** mit $\text{Si}_4\text{P}_3\text{Ga}_3$ -Gerüst. Nach nochmaligem Austausch von Si_2 durch GaP gelangt man zu der bereits vor einiger Zeit von VON HÄNISCH ET AL. dargestellten Verbindung $[(i\text{Pr}_2\text{Si})_2(\text{P}(\text{H})\text{GaEt}_2)_4]$ mit $\text{Si}_2\text{P}_4\text{Ga}_4$ -Adamantangerüst, die durch Umsetzung von $i\text{Pr}_2\text{Si}(\text{PH}_2)_2$ mit GaEt_3 erhalten wurde.^[22] Auf den Brückenkopfpositionen des Käfigs in Verbindung **4** befinden sich die drei PH-Gruppen sowie die PhSi-Gruppe, die sekundären Positionen des Käfigs werden von drei $\text{Ga}i\text{Pr}_2$ - und drei SiMe_2 -Einheiten eingenommen (Abbildung 3.4).

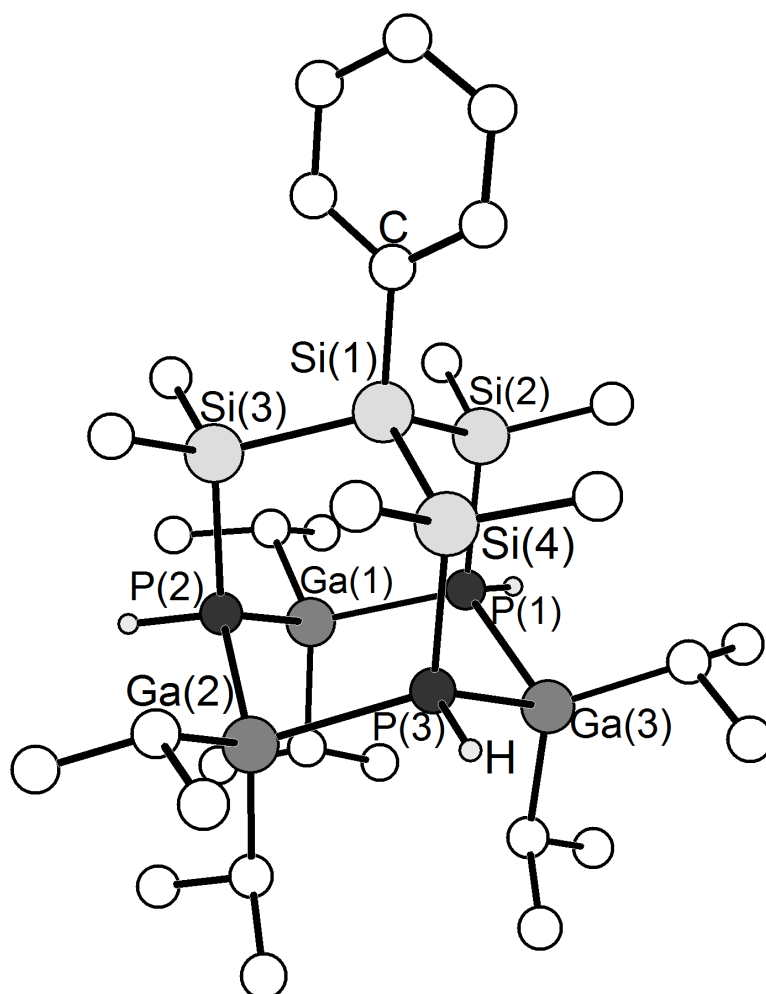


Abbildung 3.4: Molekülstruktur von **4** im Kristall.

Tabelle 3.4: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **4**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	235.2(1)-236.0(1)	Ph-Si-Si	101.5(1)-111.1(1)
Si-P	225.(4)-226.4(1)	Si-Si-P	104.9(4)-106.3(3)
P-Ga	243.4(1)-243.8(1)	Ga-P-Ga	111.4(4)-112.5(3)
		P-Ga-P	95.0(3)-97.0(2)

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von Verbindung **4** zeigt ein Multiplett bei -233.2 ppm, das den AA'A"-Teil eines AA'A"XX'X"-Spinsystems repräsentiert (Abbildung 3.5). Die geringe Auflösung des Spektrums lässt eine Bestimmung der Kopplungskonstanten nicht zu. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von **4** zeigt ein Multiplettsignal der SiMe_2 -Gruppen bei -10.9 ppm und ein Quartett der PhSi -Gruppe bei -70.4 ppm.

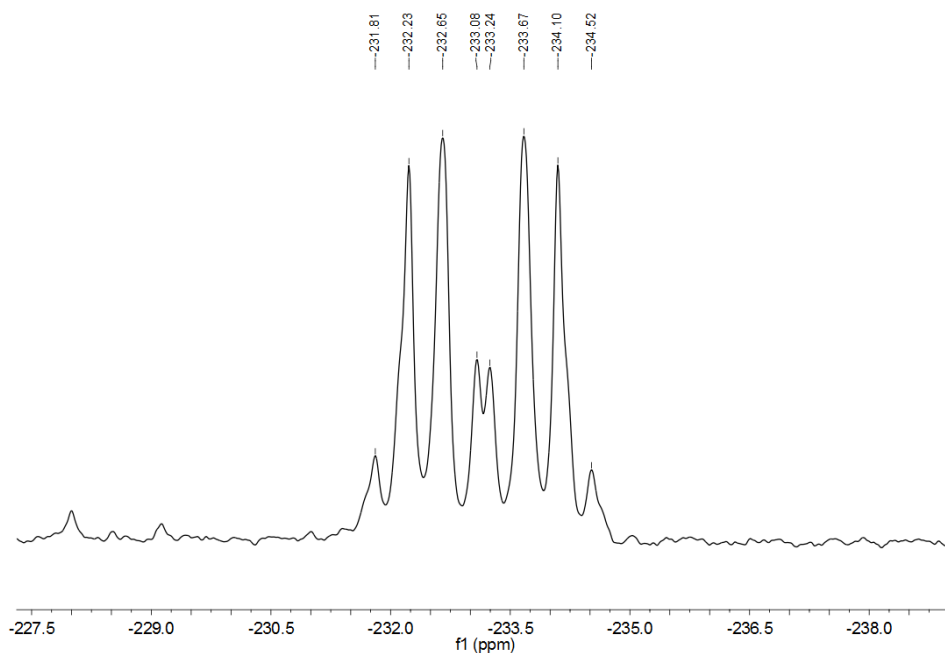


Abbildung 3.5: ^{31}P -NMR Spektrum von **4** in thf-d_8 .

3.2 Darstellung und Untersuchungen des Polyphosphans [$\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3\}_2\text{P}_{14}\cdot 2 \text{ tol}$ (**5**)

Das Zintl-Anion P_7^{3-} ist schon seit längerem bekannt. Neben den Salzen der Alkalimetalle sind auch einige Organo- und Silylderivate erforscht. Daher soll untersucht werden wie sich die Einführung eines Silylsubstituenten mit starrem Gerüst auf die Struktur des P_7 -Moleküls auswirkt.

Die Darstellung des ersten P_{14} -Polyphosphans mit einer formal sechsfach negativen Ladung entsteht bei der Umsetzung des Trichlorotetrasilans $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ mit dem silylierten Zintl-anion $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3$ in DME. Dabei wird Me_3SiCl abgespalten und es bildet sich das Polyphosphan [$\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3\}_2\text{P}_{14}$] (**5**). Verbindung **5** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ und enthält zwei unabhängige Moleküle pro Elementarzelle. Die durch die kristallographische Inversion (i) erzeugten Atome (2-x, -y, -z) sind durch Apoptrophe in Abbildung 3.6 gekennzeichnet.

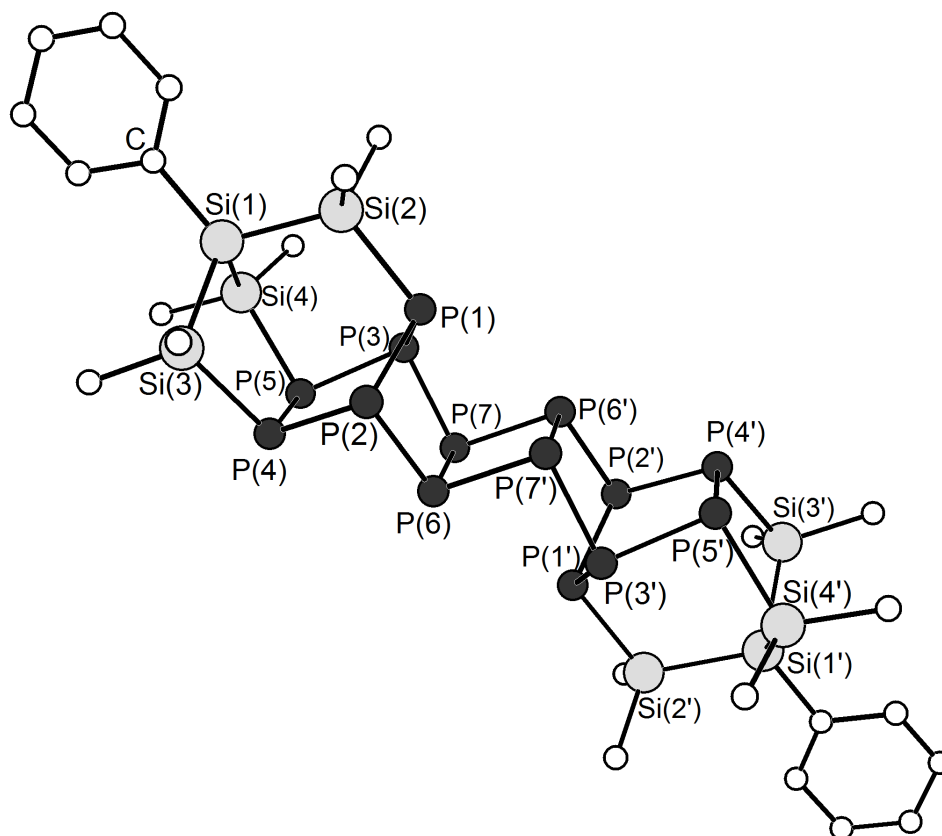
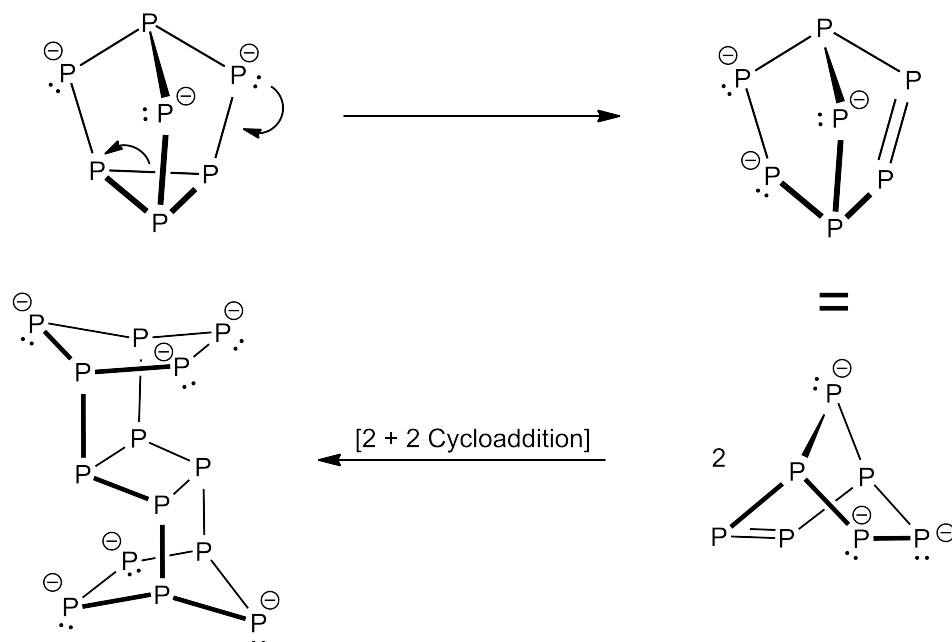


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von **5** im Kristall.

Tabelle 3.5: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **5**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	232.0(5)-234.9(2)	Si(2)-Si(1)-Si(3/4)	107.0(1) & 107.4(2)
Si-P	228.7(3)-230.8(1)	Si(3)-Si(1)-Si(4)	98.7(2)
P-P	218.1(2)-230.2(1)		

Das Molekül ist aus zwei Norbornan-analogen P_7 -Teilstrukturen aufgebaut, die durch zwei Nullbrücken ($P(6)-P(7')$, $P(7)-P(6')$) miteinander verbunden sind. Der zentrale Vierring besitzt P-P-P-Bindungswinkel von 89.6° und 90.4° und aufgrund des Inversionszentrums einen Torsionswinkel von 180° . Die beiden Silicium überkappte Fünfringe hingegen weisen eine Faltung entlang der $P(2)-P(3)$ -Achse von 141.4° auf. Die Längen der P-P-Bindungen variieren zwischen 218.1 pm ($P(1)-P(2)$) und 230.2 pm ($P(6)-P(7)$). Diese liegen im Bereich literaturbekannter Verbindungen.^[71–73] Auch die gemessenen Si-P-Abstände von durchschnittlich 229.6 pm weisen keine auffälligen Abweichungen zu vergleichbaren Si-P-Verbindungen auf.^[74–76] Aufgrund der Bindungen zu den benachbarten Phosphoratomen $P(4)$ und $P(5)$ beträgt der $Si(3)-Si(1)-Si(4)$ -Bindungswinkel 98.7° und ist somit 8.5° spitzer als die beiden anderen Bindungswinkel ($Si(2)-Si(1)-Si(3/4)$) mit 107.1° .


Schema 19: Formaler Reaktionsmechanismus zu der Bildung von Verbindung **5**.

Ein möglicher Mechanismus zur Bildung des Formal sechsfach negativ geladenen P_{14} -Gerüsts ist in Schema 19 modellhaft abgebildet. Durch P-P-Bindungsbruch und Ausbildung einer Doppelbindung, verschiebt sich die negative Ladung derart, dass zwei benachbarte Phosphoratome anionisch vorliegen. Das P_7^{3-} -Molekül nimmt eine Norbornan-Struktur ein mit den freien Valenzen auf einer Seite liegend. Dies ermöglicht dem tripodalen Liganden die Koordination. Durch eine [2+2] Cycloaddition bildet sich so das P_{14}^{6-} -Gerüst.

Das Strukturmotiv des Norbornans, C_7H_{12} (siehe Abbildung 3.7), ist in den Elementstrukturen des Phosphors, wie etwa dem faserförmigen oder dem Hittorf'schem Phosphor, als auch in mehreren Polyphosphanen zu beobachten. [73,77,78]

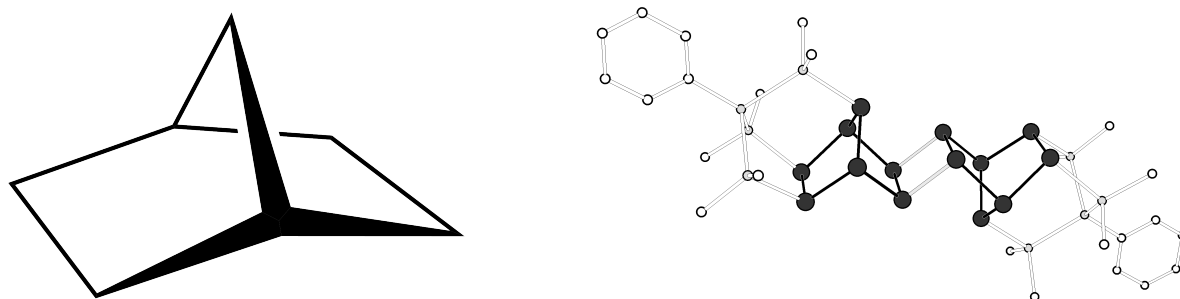


Abbildung 3.7: Struktur des Norbornans (links) & Strukturmotiv des Norbornan in Verbindung **5** (rechts).

So beschreibt BAUDLER ET AL. die Verbindung $P_{14}iPr_4$ als über drei Nullbrücken verbundene P_7iPr_2 -Norbornan-Analoga, sowie PFITZNER ET AL. die Kupfer(I)-Iodid-Addukte $(CuI)_3P_{12}$ und $(CuI)_2P_{14}$ mit Norbornan-Analogen Teilstrukturen in den Phosphorstängen. [71,79–81] In der von JEITSCHKO ET AL. beschriebenen Struktur des $(CuI)_8P_{12}$ findet sich, wie in Abbildung 3.8 gezeigt, das aus Verbindung **5** bekannte Strukturmotiv, der über einen Viering verbundenen Fünfring wieder. [82] Die Phosphoratome besitzen ähnliche Abstände, während der Fünfring mit einem Torsionswinkel von 120.1° eine stärkere Faltung als Verbindung **5** aufweist.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum von **5**, aufgenommen in THF- d_8 , zeigt drei separierte Multipletts bei 9.12 ppm, 2.41 ppm und -42.64 ppm sowie ein Triplett bei 50.95 ppm mit einer $^1J_{PP}$ -Kopplungskonstante von 328.1 Hz. Die vier Signale besitzen ein Intensitätsverhältnis von 1:2:2:2. Aufgrund der Aufspaltung zum Triplett und der Integration von eins, wird das Signale bei 50.95 ppm dem P(1)-Atom zugeordnet. Die beiden Signale bei

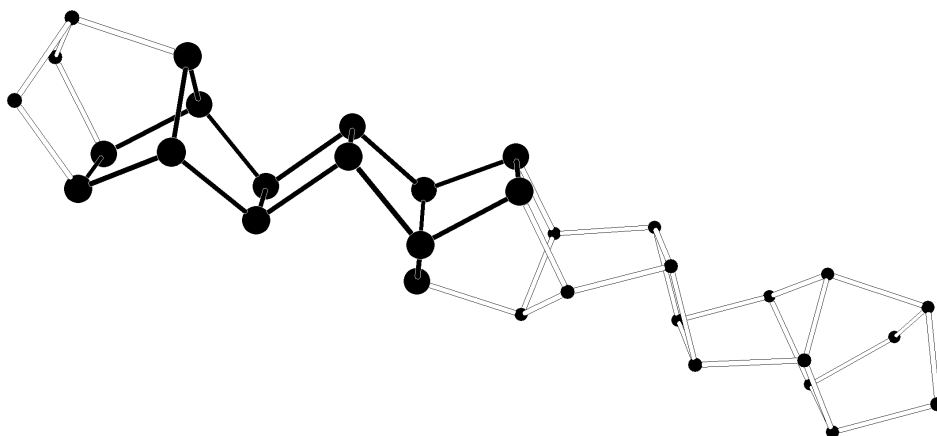


Abbildung 3.8: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$. Es sind nur die Phosphoratome dargestellt. Die hervorgehobenen Atome der $(\text{CuI})_8\text{P}_{12}$ -Struktur zeigen das Strukturmotiv von Verbindung **5**.

9.12 ppm bzw. 2.41 ppm entsprechen den chemisch äquivalenten Phosphoratomen P(4), P(5) bzw. P(2), P(3), während das in den Hochfeldbereich verschobene Multipllett bei -42.64 ppm im typischen Bereich für Phosphorvierringe liegt. ^[83–86].

Die ESI-MS-spektroskopische Untersuchung zeigt ein Signal für einen einfachprotonierten Molekülpeak $m/z = 992.826$ $[\text{M}^+ + \text{H}]$ mit einer Intensität von 45%. Weitere Fragmente können nicht zugeordnet werden.

3.3 Untersuchungen zur Darstellung und Funktionalisierung des Isopropyl substituierten Tetrasilans $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$

Die Metallierung eines verzweigten phosphanylfunktionalisierten Silangerüsts durch die Umsetzung mit den Bis(trimethylsilyl)amiden der Erdalkalimetalle (Ca, Sr, Ba) und dem Metallorganyl $\text{Ga}i\text{Pr}_3$ ergab, wie in Kapitel 3.1 beschrieben, unterschiedlichste Molekülstrukturen. Es gilt nun zu überprüfen ob die Darstellung und Funktionalisierung eines verzweigten Tetrasilans mit größeren organischen Resten auf vergleichbare Weise gelingt. Es soll untersucht werden, ob die Substitution der Methylgruppen durch Isopropylgruppen eine veränderte Reaktionsführung zur Darstellung des Silans erfordert und die Funktionalisierung mit PH_2 -Gruppen unter ähnlichen Bedingungen zu dreifachsubstituierten Verbindungen führt.

3.3.1 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$ (**6**)

Die Synthese des Isopropyl-substituierten Tetrasilans unter Reaktionsbedingungen analog der Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{H})_3$ führt nicht zu dem gewünschten Produkt. Durch die reduktive Kupplung eines Äquivalentes PhSiCl_3 und drei Äquivalenten $i\text{Pr}_2\text{HSiCl}$ mittels elementarem Lithiums bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ in THF wird nicht Verbindung **6**, sondern das unverzweigte Silan $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_2$ erhalten.^[87] Eine erfolgreiche Darstellung der Verbindung **6** gelingt durch eine veränderte Reaktionsführung. Wird die Reaktion bei Raumtemperatur durchgeführt und zudem bei einer höheren Verdünnung kommt es zur Bildung des gewünschten Produkts. Eine Verbesserung der Ausbeute gelingt durch die Erhöhung der Stoffmenge des Diisopropylchlorosilans, da bei Nebenreaktionen bis zu 15% des Tetraisopropylidisilans entstehen und somit das Edukt für die Reaktion zu Verbindung **6** nicht in quantitativer Menge verfügbar ist.

Spektroskopische Untersuchungen bestätigen die Darstellung der Verbindung **6**. So zeigen die NMR-Spektren der Kerne ^1H und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ die erwarteten Signale der Isopropylgruppen im zwischen 0.5 ppm und 1.5 ppm als auch der Phenylgruppe Bereich von 7.2 ppm. Das siliciumgebundene Proton wird bei einer chemischen Verschiebung von 4.33 ppm als breites Singulett detektiert. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden zwei Signale bei -8.63 ppm und -81.22 ppm beobachtet, wobei das ins Hochfeldverschobene Singulett dem zentralen Siliciumatom zugeordnet wird.^[47,87] Neben APCI-massenspektrometrische Untersuchungen, welche den deprotonierten Molekülpeak $[\text{M}^+-\text{H}]$ bei 449.29

m/z zeigen, wird im IR-Spektrum eine Bande bei 2073 cm^{-1} beobachtet, die im typischen Bereich einer Si-H-Valenzschwingung liegt. ^[88]

3.3.2 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (**7**)

Die Chlorierung der Verbindung **6** erfolgte mit Trichlorisocyanursäure (TCCA), welche selektiv an Silicium gebundene Protonen substituiert. ^[89] Nach der Umsetzung kann das entsprechende Trichlorid $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ **7** durch Kristallisation aus Pentan als farblose Nadeln in hoher Reinheit erhalten werden. Verbindung **7** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Ein Vergleich der Verbindung **7** mit der ebenfalls im Arbeitskreis VON HÄNISCH synthetisierten Verbindung $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ zeigt geringfügige Unterschiede. Die Si-Si-Si-Bindungswinkel liegen bei der methylsubstituierten Verbindung zwischen 107.3° und 109.6° , Verbindung **7** weist hingegen Winkel von 108.4° bis 114.6° auf. Diese Differenz ist auf die sterisch anspruchsvolleren Isopropyl-Substituenten zurückzuführen. Auffällig sind auch die Abweichungen der Si-Cl-Bindungslängen, die im Mittel um 3 pm variieren. So besitzt Verbindung **7** Si-Cl-Bindungslängen von 208.4 bis 209.9 pm während das methylsubstituierte Trichlorid kürzere Bindungen zwischen 203.0 bis 207.8 pm aufweist. ^[90] Bei der Auswertung des ^1H -NMR-Spektrums weist die Chlorverbindung **7** gegenüber der protonierten Spezies **6** eine Aufspaltung der Isopropyl-Signale in zwei Dubletts bei 1.13 ppm und 1.24 ppm sowie einem Septett bei 1.70 ppm auf. Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singulets bei 33.39 ppm und -70.61 ppm. Im Vergleich zu der protonierten Verbindung **6** erfahren die nun am Chloratom gebundenen Siliciumatome in **7** eine deutliche Tieffeldverschiebung von zuvor -8.36 ppm auf 33.39 ppm. ^[87]

Die Abwesenheit des Si-H-Signals im ^1H -NMR bei 4.33 ppm und im IR-Spektrum bei einer Wellenzahl von 2073 cm^{-1} beweist eine quantitative Umsetzung. Neben der Einkristallstrukturanalyse und der NMR-Spektroskopie kann sowohl in APCI-MS-Experimenten, in welchen bei 517.2126 m/z das Molekülsignal nach Abspaltung eines Chloratoms $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ zu beobachten ist, als auch durch Elementaranalyse Verbindung **6** eindeutig identifiziert werden.

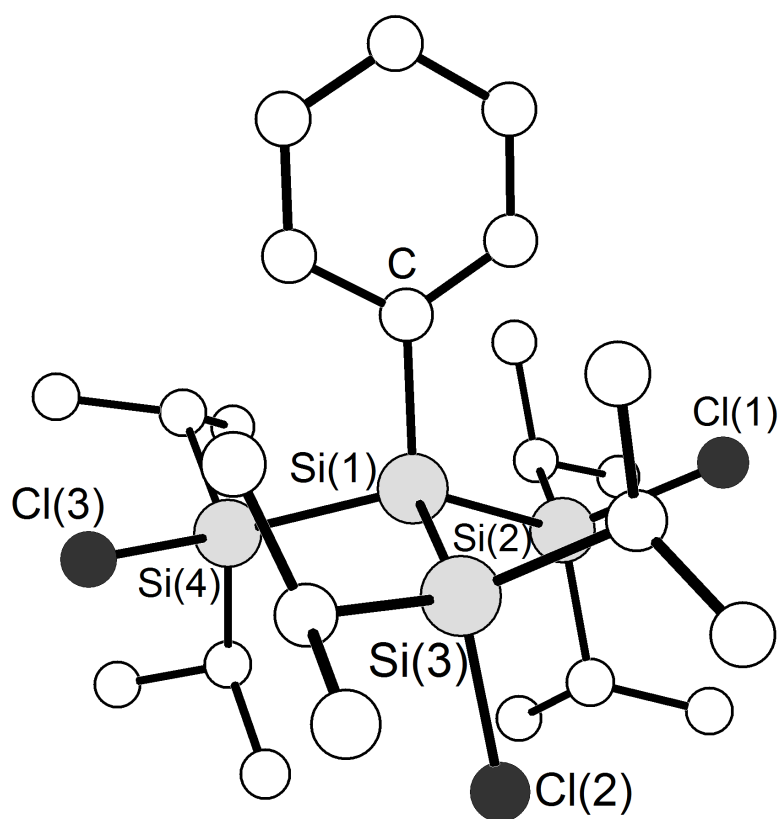


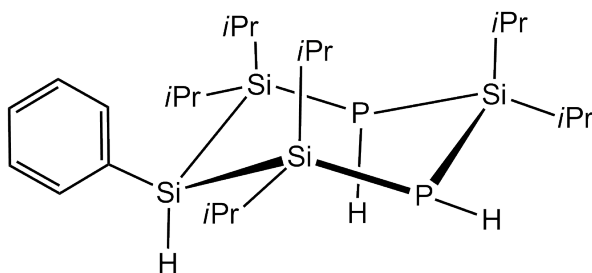
Abbildung 3.9: Molekülstruktur von **7** im Kristall.

Tabelle 3.6: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **7**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	237.9(1)-240.9(1)	Ph-Si-Si	104.8(3)-111.0(3)
Si-Cl	208.4(1)-209.9(1)	Si-Si-Cl	105.8(3)-107.2(3)
Si-C	186.7(1)-191.2(1)	Si-Si-Si	108.4(2)-114.6(2)

3.3.3 Untersuchungen zum Reaktionsverhalten von $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (**7**) mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$

Die PH_2 -Funktionalisierung der Verbindung **7** durch eine Umsetzung mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ in THF bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ führt nicht zu der gewünschten tripodalen Verbindung $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)_3$, sondern zu dem sechsgliedrigen Ringsystem $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$ (**8**) (Schema 20). Den ersten Beweis für die Darstellung der Verbindung **8** liefert die NMR-Spektroskopie. So zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum für die chemisch äquivalenten $\text{P}(\text{H})$ -Gruppen des cyclischen Moleküls ein Dublett bei -258.8 ppm mit einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 192.7 Hz . Das entsprechende Signal im ^1H -NMR-Spektrum wird durch die Vielzahl an Signalen der Isopropylgruppen überlagert und ist deshalb nicht zu detektieren. Die durch die Umlagerung entstandene Si-H -Gruppe ist wie erwartet bei einer chemischen Verschiebung von 4.33 ppm zu beobachten. Das Signal spaltet in ein Triplett mit einer $^3J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 1.9 Hz auf. Aus dem selben Grund ergeben sich im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum drei Signale, ein Triplett bei 20 ppm , ein Dublett bei -1.31 ppm und ein Singulett bei -71.80 ppm . Die Zuordnung kann aufgrund des Aufspaltungsmusters der Signale, welche die Kopplung mit Phosphoratomen in direkter Nachbarschaft hervorruft, vorgenommen werden. Die durch die Umlagerung von zwei $\text{P}(\text{H})$ -Gruppen umgebende Diisopropylsilylgruppe spaltet mit einer $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante von 53.3 Hz in das Triplett auf, die beiden anderen Diisopropylsilylgruppen können dem Dublett mit $^1J_{\text{SiP}} = 42.8\text{ Hz}$ zugeordnet werden. Die PhSiH -Gruppe zeigt im ^{29}Si -NMR-Spektrum eine Aufspaltung zu einem Dublett mit einer typischen $^1J_{\text{SiH}}$ -Kopplungskonstante von 167.76 Hz .^[91]



Schema 20: Molekülstruktur der Verbindung **8**.

IR- und massenspektroskopische Experimente belegen die Daten der NMR-Studie. Das Massenspektrum zeigt ein einfach protoniertes Molekülsignal $[\text{M}^+ + \text{H}]$ bei 513.25 m/z . Im IR-Spektrum sind sowohl die Si-H -Valenzschwingung bei einer Wellenzahl von 2076 cm^{-1} als auch die P-H -Streckschwingungen bei einer Wellenzahl von 2287 cm^{-1} zu beobachten.^[9, 88]

Die Arbeitsgruppe DRIESS beschreibt eine ähnliche Umlagerung des tripodalen Chlorsilans $t\text{BuSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ bei der Reaktion mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$. Die entstandene Verbindung $(t\text{BuHSi})_2(\text{SiMe}_2)_4\text{P}_2$ (siehe Abbildung 3.10) besteht aus einem Si_4P_2 -Sechsring, dessen Phosphoratome von einem $t\text{BuHSi-SiMe}_2$ -Fragment überbrückt werden. Die sterisch anspruchsvolleren Isopropylgruppen der Verbindung **8** verhindern eine solche Verbrückung mittels Silylfragmenten. Weiterführende Untersuchung des zugrundeliegenden Mechanismus zur Bildung der Verbindung $(t\text{BuHSi})_2(\text{SiMe}_2)_4\text{P}_2$ wurden von den Autoren nicht durchgeführt. [92]

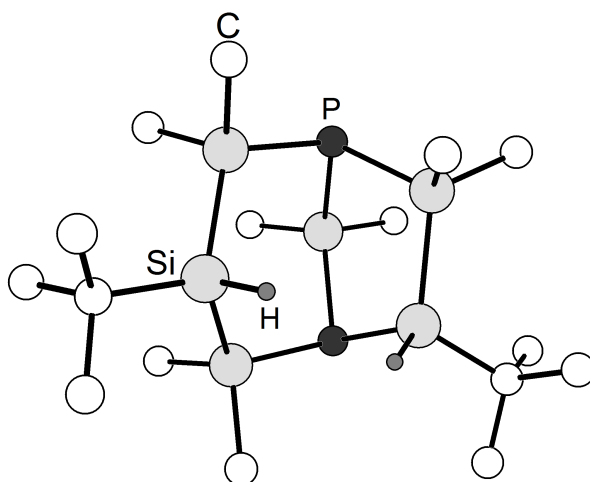
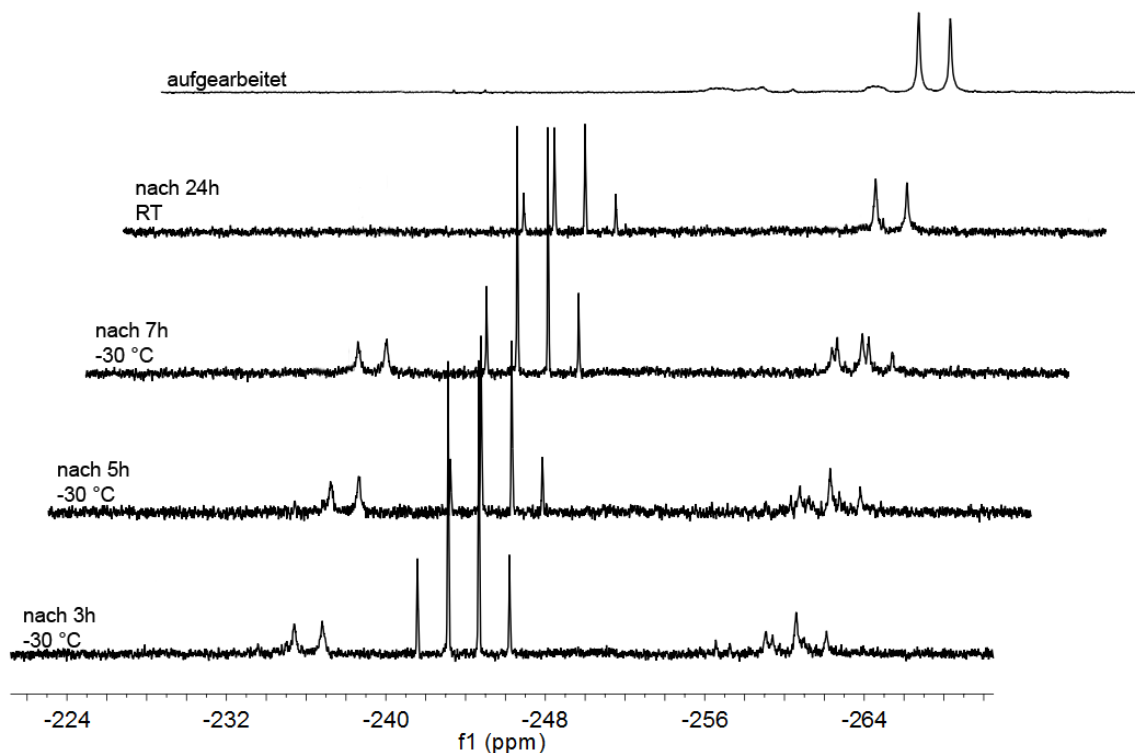


Abbildung 3.10: Molekülstruktur von $(t\text{BuHSi})_2(\text{SiMe}_2)_4\text{P}_2$ im Kristall.

Durch NMR-spektroskopische Untersuchungen der Bildungsreaktion von Verbindung **8** konnte ein möglicher Mechanismus der intramolekularen Umlagerung postuliert werden. In Abbildung 3.11 wird der zeitabhängige Verlauf der Reaktion mittels ^{31}P -NMR-Spektroskopie dargestellt. Nach drei Stunden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt das ^{31}P -NMR-Spektrum drei Signale, ein Dublett bei -235 ppm , ein Quartett bei -245 ppm und ein Triplett bei -259 ppm . Das Dublett und das Triplett mit Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{PH}} = 170.9\text{ Hz}$ und $^1J_{\text{PH}} = 185.2\text{ Hz}$ lassen sich siliciumgebundenen PH- bzw. PH_2 -Gruppen zuordnen, das Quartett hingegen ist gelöstes PH_3 . [93] Bei fortlaufender Reaktionsdauer mit konstanter Temperatur kann im NMR-Spektrum das auf Verbindung **8** zurück zu führende Dublett bei -258.8 ppm beobachtet werden. Dieses Signal bleibt bei Erwärmen auf Raumtemperatur bestehen, während die anderen beiden Signale (bis auf das PH_3 -Signal) verschwinden.

Da das für die im ^{31}P -NMR-Spektrum beobachteten Signale verantwortliche Zwischen-


 Abbildung 3.11: NMR-Studie: Bildung des Si_4P_2 -Rings 8.

produkt nicht isoliert werden konnte, wurde versucht durch Umsetzung von Verbindung **7** mit einem Überschuss an $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ direkt ein Lithiumderivat dieses Zwischenproduktes darzustellen. Dazu wurde Verbindung **7** bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in THF mit fünf Äquivalenten von $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ umgesetzt und die Reaktionslösung ohne Erwärmen auf Raumtemperatur aufgearbeitet. Nach zwei Wochen konnten aus Benzol wenige gelbe nadelförmige Kristalle der Verbindung $[\text{Li}_4\{\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{P})\}]$ (**9**) erhalten werden. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Molekülen in der Elementarzelle.

Verbindung **9** besteht aus vier Lithiumionen, welche von zwei $[\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{P}]^{2-}$ -Einheiten koordiniert werden. Der vierkernige Komplex ist aus drei kantenverknüpften P_2Li_2 -Vierringen aufgebaut, die eine leiterartige Struktur bilden. Das Phosphoratom P(1) wird durch zwei $i\text{Pr}_2\text{Si}$ -Einheiten gebunden, die mit dem zentralen Siliciumatom einen PSi_3 -Vierring aufspannen, während das zweite Phosphoratom P(2) exocyclisch an nur eine $i\text{Pr}_2\text{Si}$ -Gruppe bindet. Die Phosphoratome P(2) und P(2') des mittleren P_2Li_2 -Rings der dreigliedrigen Leiter besitzen je ein Wasserstoffatom und binden neben

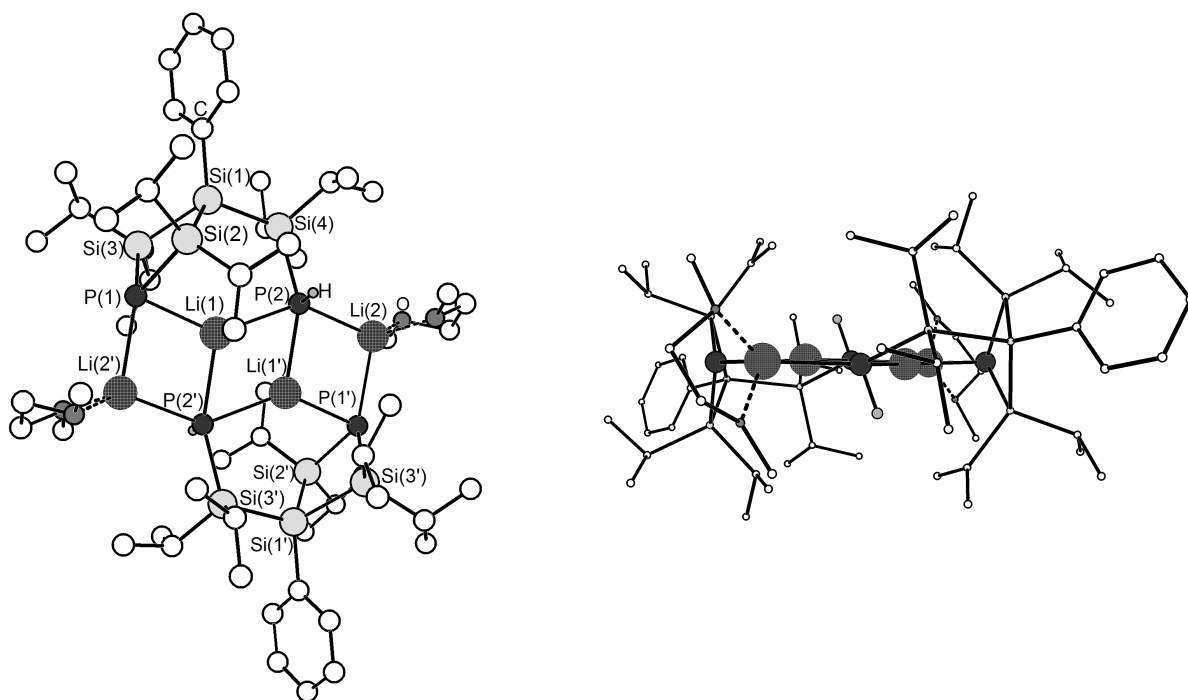


Abbildung 3.12: Molekülstruktur von **9** im Kristall (links) & Seitenansicht (rechts)

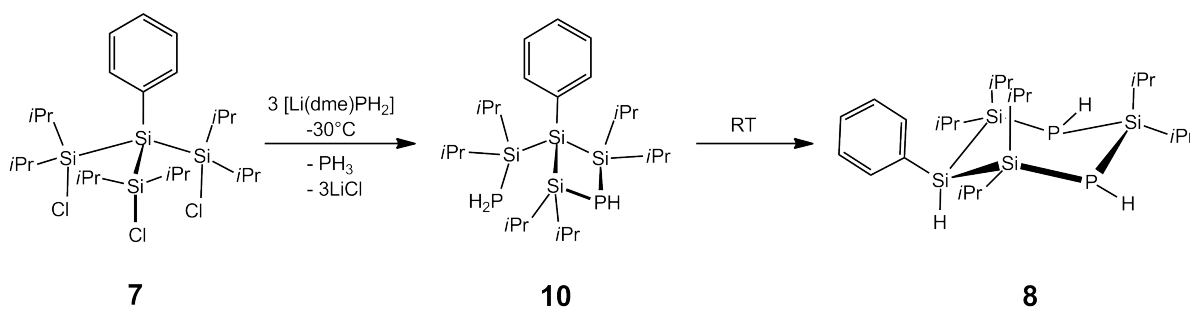
Tabelle 3.7: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **9**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	237.4(1)-239.2(1)	Ph-Si-Si	109.0(1)-119.6(1)
Si-C	189.3(4)-191.6(2)	Si(2)-Si(1)-Si(3)	81.5(2)
Si-P	222.4(1)-223.8(1)	Si-Si-P(1)	92.5(2) & 93.3(2)
P-Li	248.8(2)-259.2(1)	Si(1)-Si(4)-P(2)	112.0(1)
		P-Li-P	103.5(2)-113.9(2)
		Li-P-Li	66.1(2)-74.3(2)

dem Silicium noch an drei Lithiumatome. Die P-Atome der äußeren Ringe hingegen koordinieren nur an zwei Lithiumatome, die durch jeweils ein DME-Molekül die bevorzugte Koordinationszahl von vier erhalten. Der zentrale Li_2P_2 -Vierring ist aufgrund des Inversionszentrums der Molekülstruktur praktisch planar angeordnet, während die beiden äußeren Vierringe mit einem Torsionswinkel entlang der P-P-Achse von 174.2° leicht von der Planarität abweichen. Diese Vierecksflächen besitzen einen Diederwinkel von ca. 2° zueinander und bilden so eine planare polycyclische Leiterstruktur (siehe Abbildung 3.12 rechts). Die P-Li-Bindungslängen variieren in einem charakteristischen Bereich von 248.8 pm (P(1)-Li(1)) bis 259.2 pm (P(1)-Li(2)), wobei die Bindungen zu den äußeren Li-Atomen Li(2), Li(2') die größten Werte aufweisen. ^[24,94] Der Si_3P -Ring des Tetrasilyl-diphosphans zeigt mit einem Torsionswinkel entlang der Si(1)-P(1)-Achse von 157.3° eine butterflyartige Faltung. Dieser Wert liegt zwischen denen der literaturbekannten Si_3P -Ringsysteme $[(i\text{Pr}_2\text{Si})_3\text{PLi}(\text{dme})]_2$ (176.5°), $(i\text{Pr}_2\text{Si})_3\text{PSiMe}_3$ (150.9°) und $[(i\text{Pr}_2\text{Si})_3\text{PW}(\text{CO})_5]$ (141.9°). ^[23,24] Die Si-Si-Bindungslängen sind im Durchschnitt 238.3 pm lang, die Si-P-Bindungslängen liegen im Bereich von 222.4 bis 223.7 pm. Diese Bindungslängen entsprechen typischen Werten wie sie auch in anderen cyclischen Si/P-Molekülverbindungen beobachtet werden. ^[25,92]

Der beobachtete dianionische Ligand $[\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{P}]^{2-}$ in der Molekülstruktur von Verbindung **9** lässt den Schluss zu, dass es sich bei dem NMR-spektroskopisch beobachteten Zwischenprodukt der Reaktion von **7** mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ um die Verbindung $[\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{PH}]$ (**10**) handelt (siehe Schema 21).

Bei der Reaktion von **7** mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ entsteht zunächst die Verbindung **10**, die sich anschließend intramolekular zu Verbindung **8** umwandelt (Schema 21).

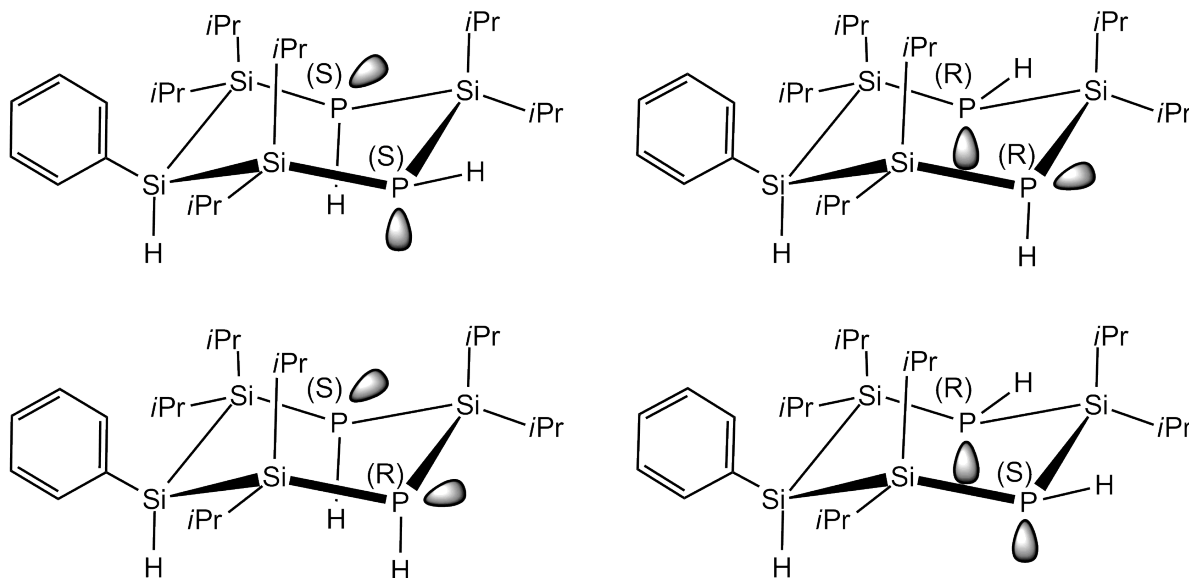


Schema 21: Reaktionsschema der Darstellung der Verbindung **8**.

Da Verbindung **10** bei der Umsetzung von **7** mit dem weniger basischen $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ stabil ist, muss es bei der Umsetzung mit $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ zu einer basenkatalysierten Um-

lagerung zu Verbindung **8** kommen. Durch die sich frei in Lösung befindenden PH_2^- -Ionen erfolgt eine Deprotonierung der exocyclischen PH_2 -Gruppe und einem nucleophilen Angriff an einem Siliciumatom einer $i\text{Pr}_2\text{Si}$ -Einheit, wodurch die Si-Si-Bindung zwischen dem zentralen Siliciumatom und dieser $i\text{Pr}_2\text{Si}$ -Gruppe heterolytisch gespalten wird. Die Bildung des neutralen Si_4P_2 -Sechsrings erfolgt mittels Protonentransfer des zuvor gebildeten PH_3 -Moleküls auf das Siliciumanion.

Das Signal des entkoppelten ^{31}P -NMR-Spektrums der Verbindung **8** ist bei Raumtemperatur ungewöhnlich breit, was auf Chiralitätszentren an den Phosphoratomen zurückgeführt werden kann. Verbindung **8** liegt in den Stereoisomeren R/R, S/S sowie R/S (meso) vor (siehe Schema 22).



Schema 22: Stereoisomere der Verbindung **8**.

Die Verbreiterung des $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signals kann damit erklärt werden, dass der Koaleszenzpunkt im Bereich der Raumtemperatur liegt. Dies konnte durch Tieftemperaturmessungen bestätigt werden (Abb. 3.13). Bei 203.3 K findet die Inversion der Konfiguration an den Phosphoratomen auf der NMR-Zeitskala sehr langsam statt, sodass drei scharfe Signale im Verhältnis 2:1:1 gemessen werden.

Die Stereoisomere R/R und S/S sind NMR-spektroskopisch nicht zu unterscheiden und erzeugen ein Signal mit einer chemischen Verschiebung von -256 ppm, während die beiden Mesoverbindungen R/S und S/R jeweils ein Signal bei -265 ppm und bei -268.5 ppm ergeben.

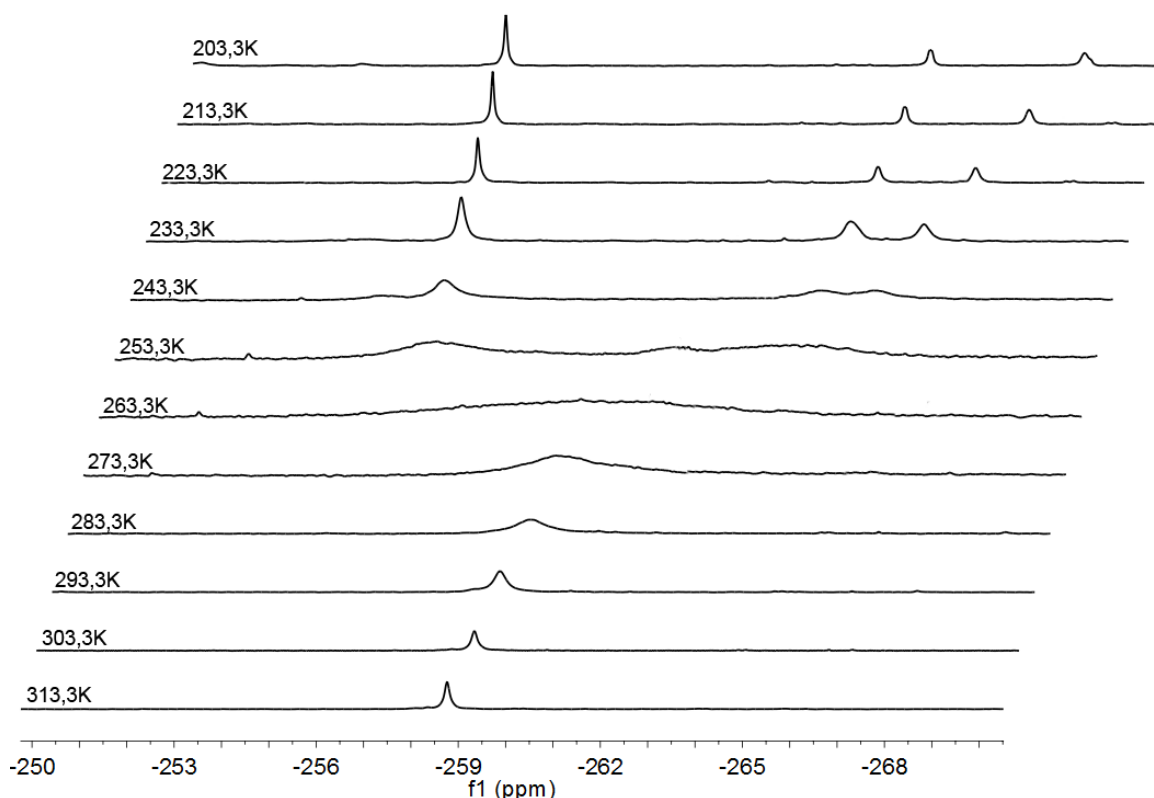


Abbildung 3.13: Temperaturabhängige $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von **8**.

Anhand der Koaleszenztemperatur T_c sowie der Absorptionsfrequenz ν lässt sich näherungsweise die freie Aktivierungsenthalpie für die Inversion berechnen. Dazu wird von einem temperaturabhängigen Gleichgewicht unter reversibler Umwandlung von A nach B mit Kinetik erster Ordnung ausgegangen.^[95] Für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG^\ddagger ergibt sich unter Anwendung der Eyring-Gleichung 7.1 ein gemittelter Wert von 45.5 kJ/mol.

$$\Delta G^\ddagger = RT_c \cdot \ln \frac{RT_c \sqrt{2}}{\pi \cdot N_A \cdot h |\nu_A - \nu_B|} \quad (3.1)$$

N_A = Avogadro Konstante

h = Plancksches-Wirkungsquantum

ν_A = Absorption von A

ν_B = Absorption von B

T_c = Koaleszenztemperatur

R = ideale Gaskonstante

Dieser Wert der pyramidalen Inversion der Phosphoratome liegt im Bereich zweifach- und dreifach silansubstituierter Phosphane. ^[96,97] Vergleicht man die Inversionbarriere siliciumgebundener Phosphoratome mit dem Wert für PH_3 oder mit Werten arylsubstituierter Phosphane, ergibt sie eine Energiedifferenz von 80-100 kJ/mol. Dieser Effekt kann auf negative Hyperkonjugation zurückgeführt werden, die die planare Geometrie der Übergangszustände stabilisiert. ^[98,99]

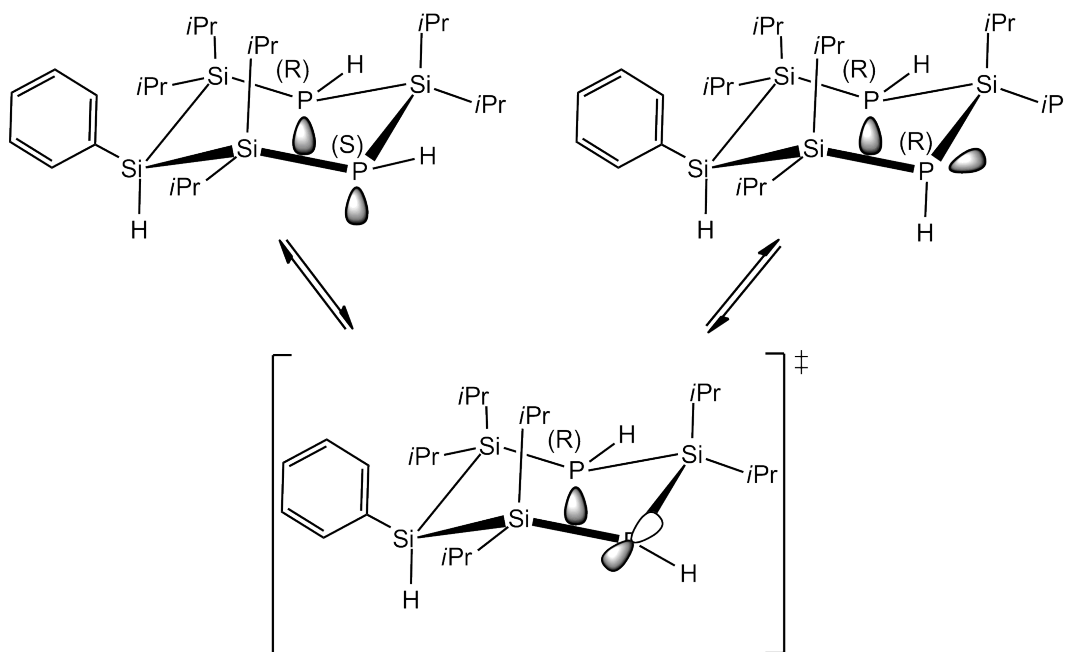


Abbildung 3.14: Pyramidaler Inversionsmechanismus von 8.

Der Mechanismus einer durch pyramidale Inversion initiierten Epimerisierung kann mittels eines Übergangszustands beschrieben werden, in welchem das freie Elektronenpaar des Phosphoratoms p-Charakter erhält und das Phosphoratom planar umgeben ist. ^[100] Dieser Übergangszustand steht, wie in Abbildung 3.14 dargestellt, im Gleichgewicht mit einer Meso- und einer RR- bzw. SS- Konfiguration des Si₄P₂-Sechsrings.

3.3.4 Untersuchung zum Reaktionsverhalten von Verbindung **7** mit Li[Al(PH₂)₄]

Da die Reaktion von **7** mit [Li(dme)PH₂] nicht zu dem Zielmolekül PhSi(Si_iPr₂PH₂)₃ geführt hat, soll sie mit dem etwas weniger basischen Überträgerreagenz Li[Al(PH₂)₄] durchgeführt werden. Bei der Reaktion von Li[Al(PH₂)₄] mit Verbindung **7** wird die bereits bei der Reaktion von **7** mit [Li(dme)PH₂] als Zwischenprodukt beobachtete Verbindung PhSi(Si_iPr₂PH₂)(Si_iPr₂)₂PH (**10**) erhalten. Die Reaktionsführung weicht von der Darstellung des methylsubstituierten Triphosphanyltetrasilans stark ab. ^[90] So wird die Reaktion bei Raumtemperatur 48 Stunden gerührt. Eine destillative Aufarbeitung ist nicht möglich, da sich die Verbindung **10** bei etwa 90 °C zersetzt. Erst durch eine Umsetzung mit [Ca{N(SiMe₃)₂}·2 thf] kann **10** deprotoniert und als Calciumderivat auskristallisiert werden. Nach Separierung der farblosen Kristalle werden diese in DME gelöst und sofort mit Isopropanol versetzt. Als letzter Schritt folgt die Abtrennung des Calciumpropanolats. Verbindung **10** wird als viskose Flüssigkeit in einer Ausbeute von 11.4% erhalten.

Die NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen im ³¹P-NMR-Spektrum zwei Signale, ein Dublett bei 234.7 ppm mit einer Kopplungskonstante von 170.9 Hz und ein Triplet mit der chemischen Verschiebung von -258.6 ppm und einer ¹J_{HP}-Kopplungskonstante von 185.2 Hz. Diese Signale konnten bereits der oben beschriebenen Reaktion von **7** mit [Li(dme)PH₂] als Zwischenprodukt beobachtet werden. Im ¹H-NMR-Spektrum spalten die Methylgruppen der Isopropyleinheiten der Siliciumatome zu sechs Dubletts im Bereich von 1.01 ppm bis 1.34 ppm mit jeweils einer Intensität von sechs Protonen auf. Für die Methinprotonen werden zwei Septetts mit den Integralen von zwei bzw. vier Protonen erwartet. Eins der Septetts kann bei 1.44 ppm mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 7.4 Hz gefunden werden, das mit Hilfe der Intensität den Methingruppen des Si₃P-Vierrings zugeordnet wird. Das Methinsignal der exocyclischen Silangruppe findet sich bei einer chemischen Verschiebung von 1.58 ppm mit einer ³J_{HH}-Kopplungskonstante von 7.4 Hz. Die Wasserstoffatome der Phosphane sollten zu zwei Dubletts aufspal-

ten. Hier wird nur ein Dublett mit der chemischen Verschiebung von 1.47 ppm und einer $^1J_{\text{PH}}$ -Kopplungskonstante von 185.2 Hz beobachtet, aufgrund welcher das Signal der PH_2 -Gruppe zugeordnet werden kann. Durch Überlagerungen mit den Methylpeaks kann das fehlende Dublett der PH-Gruppen nicht beobachtet werden. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum werden drei Signale für die drei verschiedenen Siliciumpositionen im Molekül beobachtet. Das Signal bei -39.99 ppm spaltet in ein Dublett eines Dubletts mit Kopplungskonstanten von $^2J_{\text{SiP}} = 14.1$ Hz und $^2J_{\text{SiP}} = 2.0$ Hz auf und kann dem zentralen Siliciumatom zugeordnet werden. Das Dublett eines Dubletts mit einer chemischen Verschiebung von 7.52 ppm mit $^1J_{\text{SiP}} = 26.6$ Hz und $^3J_{\text{SiP}} = 1.0$ Hz wird durch die $i\text{Pr}_2\text{Si}$ -Gruppen im Vierring und das Dublett bei 3.48 ppm mit einer Kopplungskonstante von $^1J_{\text{SiP}} = 42.8$ Hz durch das exocyclische Siliciumatom erzeugt. Im aufgenommenen Massespektrum zeigt sich als intensivstes Signal ein deprotonierter Molekülpeak bei $m/z = 511.23$. Im IR-Spektrum ist im Bereich der PH-Valenzschwingung bei 2285 cm^{-1} ein Signal zu beobachten.

3.3.5 Untersuchung zur Reaktion von Verbindung 7 mit Li_3P

In Anlehnung der Darstellung des bicyclischen Silylphosphans $\text{P}(\text{Si}(\text{Et}_2)_3)_2\text{P}$ aus den Edukten Li_3P und Et_2SiCl_2 von PARSHALL ET AL., wird in dieser Arbeit die Synthese und Charakterisierung der Verbindung $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}$ (**11**) beschrieben.^[101] Nach der Umsetzung von *in situ* generiertem Li_3P mit Verbindung **7** bildet sich Verbindung **11**, die nach fünf Tagen in Form farbloser cubischer Kristalle aus Pentan erhalten wird. Verbindung **11** kristallisiert mit zwei unabhängigen Molekülen pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$.

Die Molekülstruktur besteht aus einer trigonalen Si_4P -Bipyramide. Das Siliciumgerüst besetzt dabei eine apikale sowie die drei äquatorialen Positionen, während das dreifach siliciumsubstituierte Phosphoratom die zweite apikale Position einnimmt. Die daraus resultierenden Si-P-Si-Bindungswinkel von 83.5° sind kaum literaturbekannt. So weisen dreifachsubstituierte Phosphane der allgemeinen Formel $\text{P}[\text{SiR}_3]_3$ ($\text{R} = \text{H}$, Alkyl, Aryl) Bindungswinkel zwischen 120° für $\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_3)_3$ ^[102] und 96° für $\text{P}(\text{SiH}_3)_3$ ^[103] auf, während cyclische Phosphane Si-P-Si-Bindungswinkel bis zu 82° in dem Si_2P_2 -Vierring $(\text{Mes}_2\text{SiPH})_2$ ^[31] besitzen. Die Si-P-Bindungslängen von 230.0 pm bis 232.1 pm liegen bis zu 7 pm über den üblichen Bindungslängen von Trisilylphosphanen^[102,103] aber im Bereich der Si-P-Bindungen cyclischer Phosphane wie etwa in der Verbindung P_2Si_2 -Bicyclo[1.1.0]butan (225-230 ppm).^[31]

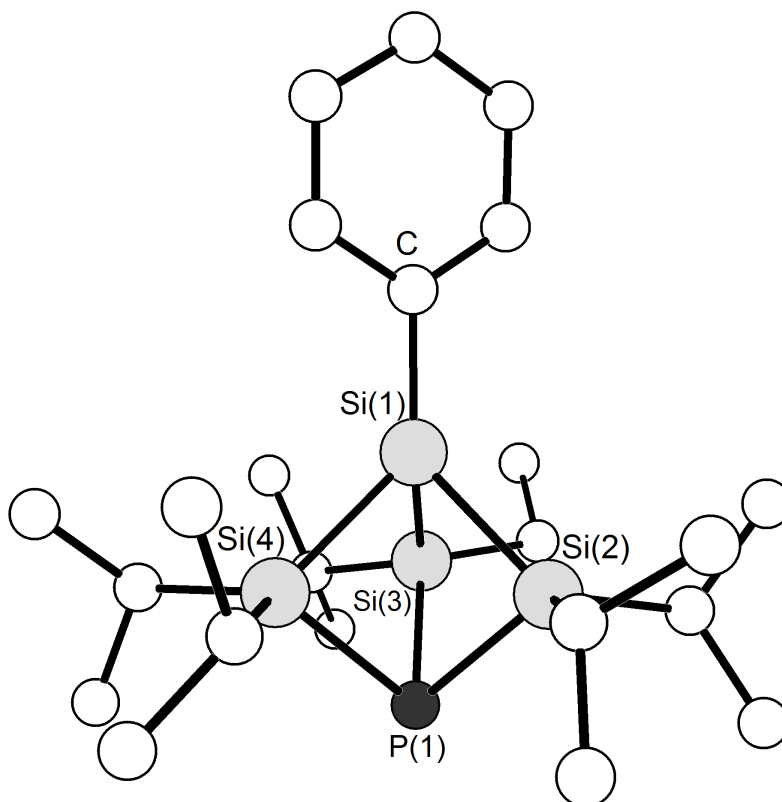


Abbildung 3.15: Molekülstruktur von **11** im Kristall.

Tabelle 3.8: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **11**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	233.6(1)-235.4(1)	Ph-Si-Si	129.5(1)-133.3(1)
Si-C	188.2(1)-191.2(2)	Si-Si-Si	81.6(2)-82.5(2)
Si-P	230.5(1)-232.6(1)	Si-Si-P	83.3(2)-83.6(2)

Im Vergleich zu Verbindung **7** besitzt das zentrale Siliciumatom Si(1) keine tetraedrische Umgebung mehr, da die geknüpften Bindungen der Si(2)-, Si(3)- und Si(4)-Atome zu dem P(1)-Atom eine Aufweitung der Ph-Si-Si-Bindungswinkel von durchschnittlich 110.4° auf 130.7° bewirken, während die Si-Si-Si-Bindungswinkel im Mittel bei 82.0° liegen.

Das ^{31}P -NMR-Spektrum zeigt erwartungsgemäß ein Singulett bei -241.66 ppm. Diese chemische Verschiebung liegt in dem charakteristischen Hochfeld-Bereich organylsubstituierter Trisilylphosphane.^[104–106] Wie zu erwarten lassen sich im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Dubletts beobachten. Das stark in das Hochfeld verschobene Dublett bei -58.22 ppm lässt sich dem zentralen Siliciumatom zuweisen, während das Signal bei 15.42 ppm, in dem für phosphorgebundene Siliciumatome charakteristischen Bereich, mit einer unerwartet großen $^1J_{\text{SiP}}$ -Kopplungskonstante von 53.2 Hz, den $i\text{Pr}_2\text{Si}$ -Gruppen entspricht.^[102]

3.4 Darstellung und Charakterisierung der Erdalkalimetall-Derivate der Verbindungen $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$ und $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{PH}$

Nach der erfolgreichen Darstellung der Phosphanyl-funktionalisierten Verbindungen **8** und **10** sollen diese, analog zu den in Kapitel 3.1 beschriebenen Verbindungen, mit den Bis(trimethylsilyl)amiden der Erdalkalimetalle (Ca, Sr und Ba) zur Reaktion gebracht werden. Unter Deprotonierung der PH- bzw. PH_2 -Gruppen der Liganden führen die Umsetzungen zu ein- respektive zweikernigen Metallkomplexen, die strukturell untersucht und mit den metallierten Verbindungen bekannter cyclischer Silylphosphane verglichen werden sollen.

3.4.1 Molekülstruktur von $[\text{Ca}\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}(\text{dme})_2]$ (**12**)

Die Darstellung der Verbindung **12** erfolgt durch die Umsetzung des Si_4P_2 -Sechsrings **8** mit einem Äquivalent $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ in DME. Die farblosen nadelförmigen Kristalle werden durch langsames Abkühlen aus heißem Benzol erhalten. Der einkernige Komplex kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ und enthält 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Das Calciumatom im Molekül wird von den zwei Phosphoratomen des Rings und den vier Sauerstoffatomen zweier DME-Moleküle prismatisch umgeben. Das hydridische Wasserstoffatom am Si(1)-Atom weist einen Ca-H-Abstand von 252.8 pm auf. Diese Distanz liegt in der Größenordnung literaturbekannter Verbindungen, wie beispielsweise dem von SADOW ET AL. dargestellten Calciumkomplex $[\text{Ca}\{\text{C}(\text{SiHMe}_2)_3\}_2(\text{thf})_2]$, in dem eine agostische Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und dem H-Atom beschrieben wird.^[107] Gegen eine solche γ -agostische Wechselwirkung, die als koordinative Bindung des Si-H-Bindungselektronenpaares an das Metall definiert ist, spricht der weite Ca-H(1)-Si(1)-Bindungswinkel von 127.6° und der große Si(1)-Ca-Abstand von 361.5 pm, wodurch es zu keiner eindeutigen Wechselwirkung zwischen dem Metallzentrum und der Si-H-Bindung kommen kann. Darüber hinaus kommt es nicht, wie für agostische Wechselwirkungen charakteristisch, zu einer Verlängerung der Si-H-Bindung, die mit 146.7 pm den Werten freier Si-H-Bindungslängen entspricht.^[108–110] Die Wechselwirkungen zwischen dem partiell negativ geladenen Wasserstoffatom und dem Ca^{2+} -Ion ist daher vermutlich

überwiegend elektrostatischer Natur. Die P-Ca-Bindungslängen liegen mit einem P(1)-Ca-Abstand von 294.9 pm und einem P(2)-Ca-Abstand von 299.1 pm im Bereich, der für ähnliche Calcium-Phosphor-Verbindungen beobachtet wird. ^[9, 20, 32, 65] Die Phosphoratome sind mit einer Winkelsumme von 281.5° pyramidal koordiniert.

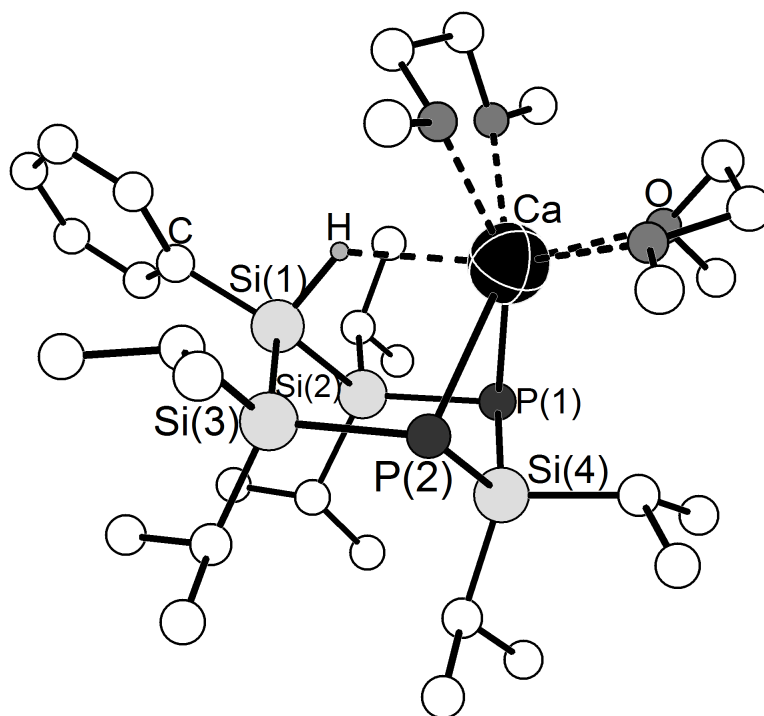


Abbildung 3.16: Molekülstruktur von **12** im Kristall.

Tabelle 3.9: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **12**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si(1)-Si(2/3)	235.3(2) & 235.8(1)	Si-Si-Si	110.1(2)
Si(1)-H	146.7(3)	Si-Si-P	106.5(1) & 107.0(4)
Si-P	222.2(1)-225.2(1)	Si(3)-P(2)-Si(4)	105.4.(1)
Ca-P(1)	294.9(1)	Si(2)-P(1)-Si(4)	104.2(2)
Ca-P(2)	299.1(1)	Si(1)-H-Ca	127.6(1)
Ca-H	252.8(2)	P(1)-Si(4)-P(2)	115.6(3)
		P(1)-Ca-P(2)	79.5(5)

Die Molekülstruktur zeigt das aus den spektroskopischen Untersuchungen zu Verbindung **8** erwartete, deprotonierte Ringgerüst. Die P-Si- und Si-Si-Bindungslängen genau wie die Bindungswinkel liegen im charakteristischen Bereich für cyclische Silyl-

phosphane. ^[25,111] Der Ring nimmt eine Sesselkonformation ein dessen Torsionswinkel Si-Si-P-Si mit 61.6° beinahe dem des Cyclohexans, mit einem C-C-C-C-Torsionswinkels von 60°, entspricht.

Analog zur protonierten Verbindung **8** zeigt das ³¹P-NMR-Spektrum ein Singulett bei -232.6 ppm, das durch die Metallierung eine Tieffeldverschiebung um 25 ppm erfährt. Im ²⁹Si-NMR-Spektrum sind drei Signale zu finden, deren chemische Verschiebungen und Aufspaltungsmuster der Ausgangsverbindung sehr ähnlich sind. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt zwischen 1.01 ppm und 1.43 ppm ein Multiplett, vier Dubletts und ein Septett, die den Isopropylgruppen zugeordnet werden können. Darüber hinaus sind die Signale der koordinierenden DME-Moleküle bei 3.26 ppm und 3.42 ppm sowie das siliciumgebundene Wasserstoffatom bei 3.82 ppm und die Phenylgruppe bei 7.10 ppm und 7.63 ppm zu beobachten. Das hydridische Wasserstoffatom erfährt im Vergleich zum freien Liganden eine Tieffeldverschiebung um 0.51 ppm, was auf die Wechselwirkung mit dem Calciumatom zurückzuführen ist.

Bei APCI-MS Untersuchungen findet sich mit einer Intensität von 100% das dreifach protonierte Ringgerüst [M⁺-Ca+3H⁺] bei 513.2535 m/z.

3.4.2 Molekülstruktur von

[Sr₂{PhSiH(Si*i*Pr₂)₃P₂}₂(dme)₂].3 C₆H₆ (**13**)

Setzt man [Sr{N(SiMe₃)₂}₂(thf)₂] anstelle von [Ca{N(SiMe₃)₂}₂(thf)₂] zur Metallierung von PhSiH(Si*i*Pr₂)₃(PH)₂ so bildet sich Verbindung **13**, die anders als ihr leichtes Homologes in der triklinen Raumgruppe *P* $\bar{1}$ mit nur einem Molekül pro Elementarzelle kristallisiert. Symmetrieäquivalente Atome (-x, -y, -z) werden in Abbildung 3.17 mit einem Apostroph gekennzeichnet.

In der Molekülstruktur von **13** sind zwei deprotonierte [PhSiH(Si*i*Pr₂)₃(P)₂]²⁻-Einheiten über zwei Sr-Atome miteinander verknüpft. Dieser zweikernige Komplex bildet eine stark verzerrte Si₂P₂Sr₂-Leiterstruktur aus. In den äußeren Vierringen, die aus *i*Pr₂SiP₂Sr-Einheiten bestehen, sind die beiden Phosphoratome über eine (*i*Pr₂Si)₂Si(H)Ph-Gruppe miteinander verknüpft. Die Leiterstruktur weist eine sesselartige Faltung auf. Der zentrale P₂Sr₂-Vierring ist mit einem Sr(1)-P(2)-Sr(1')-Bindungswinkel von 94.25°, P(2)-Sr(1)-P(2')-Bindungswinkel von 85.7° und aufgrund des Inversionszentrums einem Torsionswinkel von 180° planar, während die beiden SiP₂Sr-Ringe eine butterflyartige Struktur mit einer Faltung von 148.7° aufweisen.

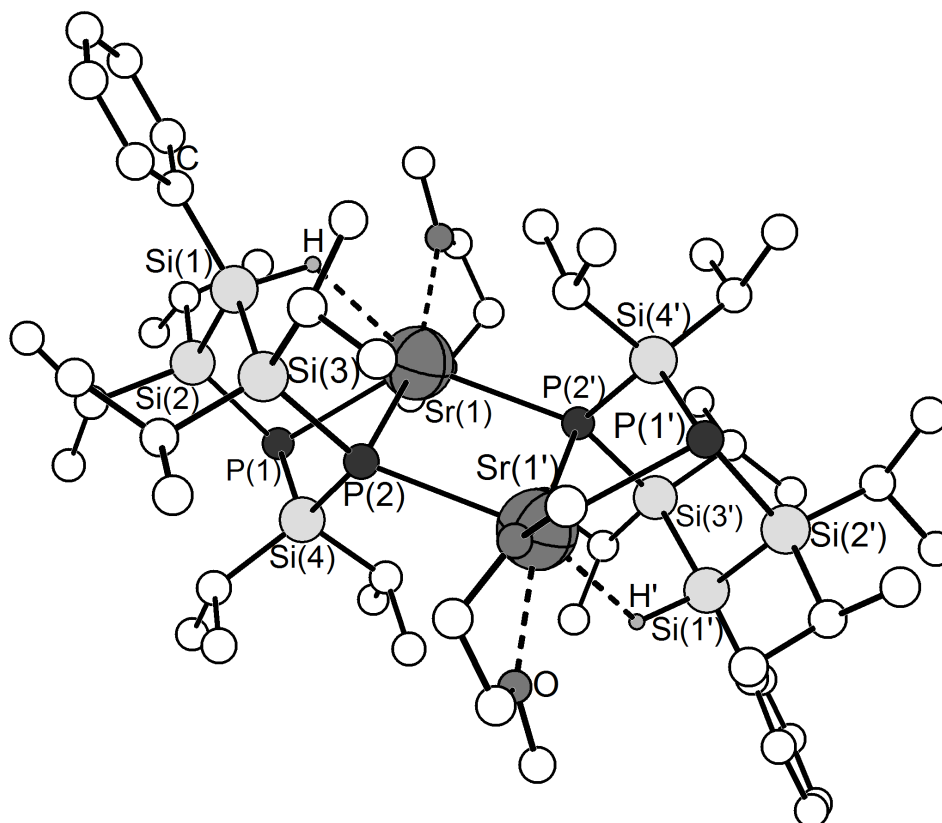

 Abbildung 3.17: Molekülstruktur von **13** im Kristall.

 Tabelle 3.10: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **13**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si(1)-Si(3/3)	235.5(1) & 235.9(3)	Si-Si-Si	110.7(1)
Si(2)-P(1)	220.7(1)	Si-Si-P	105.7(1) & 110.6(2)
Si(3)-P(2)	222.3(3)	Si(2)-P(1)-Si(4)	105.1(1)
Si(4)-P(1)	222.1(1)	Si(3)-P(2)-Si(4)	106.1.(2)
Si(4)-P(2)	226.3(6)	P(1)-Si(4)-P(2)	115.4(1)
Si(1)-H	145.8(2)	P(1)-Sr(1)-P(2)	75.1(4)
Sr(1)-P(1)	305.6(2)	Si(4)-P(1)-Sr(1)	80.8(1)
Sr(1)-P(2)	315.9(1)	Si(4)-P(2)-Sr(1)	77.8(1)
Sr(1')-P(2)	307.1(2)	Si(4)-P(2)-Sr(1')	114.(1)
Sr(1)-H	268.3(1)	Si(1)-H-Sr(1)	122.9(2)

Die beiden Strontiumatome werden jeweils von drei Phosphoratomen, einem DME-Liganden und dem hydridischen Wasserstoffatom des Ringerüsts verzerrt trigonal prismatisch koordiniert. Analog zu Verbindung **12** liegt zwar auch hier der H(1)-Sr(1)-Abstand von 268.3 pm im Bereich einer agostischen Wechselwirkung, die jedoch aufgrund des Sr-H(1)-Si(1)-Winkel sowie der Si(1)-H(1)-Bindungslänge ausgeschlossen werden kann. ^[112–114]

Die Molekülstruktur im Festkörper zeigt zwei unterschiedlich koordinierende Phosphoratome. Während P(1) an das Strontiumatom Sr(1) mit einer Bindungslänge von 305.6 pm bindet, weist P(2) P-Sr-Bindungslängen von 307.5 pm zu Sr(1') und 315.9 pm zu Sr(1) auf. Die Werte von 305.6 pm und 307.5 pm sind charakteristisch für Strontiumphosphanide, wie beispielsweise in den Verbindungen $[\text{Sr}\{\text{P}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{PH}\}_2(\text{thf})_4]$ und $[\text{Sr}\{\text{P}(\text{H})\text{Si}i\text{Pr}_3\}_2(\text{thf})_4]$. ^[20,67] Die P(2)-Sr(1)-Bindung hingegen ist mit einem Wert von 315.9 pm länger. Ein solcher P-Sr-Abstand wurde bereits von VON HÄNISCH ET AL. in dem P_2Sr_2 -Vierring der Verbindung $[\text{Sr}_2\{\text{O}(i\text{Pr}_2\text{SiPH})_2\}_2]$ beschrieben. ^[21]

Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in THF- d_8 , erzeugt Verbindung **13** ein einziges Signal bei -238.4 ppm. Die zweikernige Verbindung liegt in Lösung als monomeres THF-Addukt vor. Die ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektren zeigen gleiche Aufspaltungsmuster sowie ähnliche chemische Verschiebungen wie zuvor bei Verbindung **12** beschrieben. Beim Aufnehmen von **13** in Toluol- d_8 bleibt der Großteil der Verbindung ungelöst zurück. Die überstehende Lösung zeigt im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Singulets im Verhältnis 1:1 bei -201.3 ppm und -235.6 ppm. In nicht donierenden Lösungsmittel liegt Verbindung **13** demnach wie im Festkörper beschrieben als zweikerniger Komplex mit zwei chemisch nicht äquivalenten Phosphoratomen vor. P(1) koordiniert wie in der monomeren Spezies nur ein Strontiumatom, während P(2) über sein freies Elektronenpaar an ein zweites Strontiumatom bindet. Dadurch ist die Elektronendichte an P(2) geringer, es wird weniger stark abgeschirmt und erfährt so eine Tieffeldverschiebung zu -201.3 ppm.

3.4.3 Molekülstruktur von

$[\text{Ba}_2\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ (**14**)

Die Reaktion von Verbindung $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$ (**8**) mit $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ führt zur Bildung von Verbindung **14**, welche isotyp zu **13** ebenfalls mit einem Molekül pro Elementarzelle in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert.

Die kristallographisch untersuchte Molekülstruktur enthält P-Ba-Bindungslängen zwischen 318.2 pm und 329.1 pm. Die P(1)-Ba(1)- und die P(2)-Ba(1')-Bindungen liegen auch hier in Bereichen literaturbekannter Bariumphosphanide mit der Koordinationszahl sechs ^[68,69], während der P(2)-Ba(1)-Abstand mit einem Wert von 329.1 pm länger ausfällt. Das Si_4P_2 -Ringgerüst weist unabhängig vom Ionenradius des Erdalkalimetalls keine auffälligen Abweichungen innerhalb der drei beschriebenen Verbindungen auf.

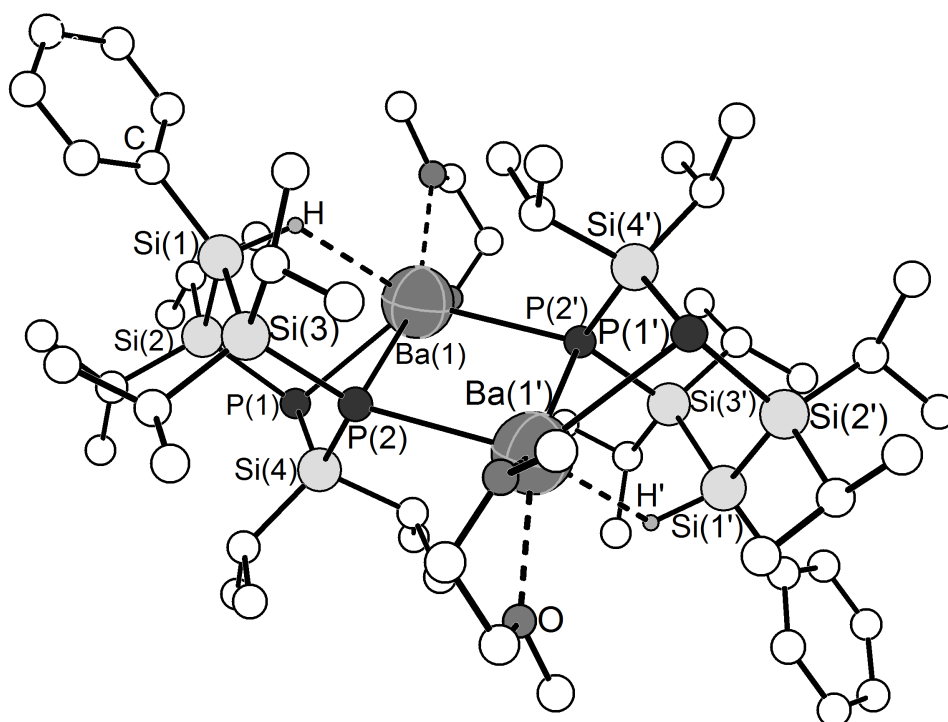


Abbildung 3.18: Molekülstruktur von **14** im Kristall.

Tabelle 3.11: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **14**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si(1)-Si(2/3)	235.2(4) & 236.9(1)	Si-Si-Si	109.5(1)
Si(2)-P(1)	221.2(6)	Si-Si-P	103.9(1) & 113.3(2)
Si(3)-P(2)	221.8(1)	Si(2)-P(1)-Si(4)	102.9(1)
Si(4)-P(1)	222.3(1)	Si(3)-P(2)-Si(4)	108.0(2)
Si(4)-P(2)	225.9(2)	P(1)-Si(4)-P(2)	116.4(5)
Si(1)-H	140.4(4)	P(1)-Ba(1)-P(2)	71.9(1)
Ba(1)-P(1)	319.1(2)	Si(4)-P(1)-Ba(1)	81.2(1)
Ba(1)-P(2)	329.1(1)	Si(4)-P(2)-Ba(1)	78.(1)
Ba(1')-P(2)	318.2(2)	Si(4)-P(2)-Ba(1')	115.5(3)
Ba(1)-H	284.4(2)	Si(1)-H-Ba(1)	123.3(2)

Analog zu **13** zeigt das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum in THF- d_8 ein Singulett bei -227.4 ppm und ein ebenfalls identisches Aufspaltungsmuster des ^1H - und ^{29}Si -NMR-Spektrums sowie ähnliche chemische Verschiebungen. Der in Verbindung **13** beschriebene Lösungsmittelleffekt wird auch für Verbindung **14** beobachtet. Das in Toluol- d_8 aufgenommene $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt zwei Singuletts im Verhältnis 1:1 bei -195.9 ppm und -223.7 ppm.

3.4.4 Molekülstruktur von

[Ca{PhSi(Si*i*Pr₂PH)(Si*i*Pr₂)₂P}(dme)₂] (15)

Analog zu den Reaktionen, aus denen die zuvor beschriebenen Verbindungen **12**, **13** und **14** erhalten werden, wird Verbindung PhSi(Si*i*Pr₂PH₂)(Si*i*Pr₂)₂PH (**10**) mit einem Äquivalent [Ca{N(SiMe₃)₂}₂(thf)₂] bei -30 °C in DME umgesetzt. Die gebildete Verbindung **15** besteht aus einer [PhSi(Si*i*Pr₂PH)(Si*i*Pr₂)₂P]²⁻-Einheit, welche über die zwei deprotonierten Phosphoratome ein Calciumatom koordiniert. Verbindung **15** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Calciumatom wird von den beiden Phosphoratomen und zwei DME-Liganden verzerrt oktaedrisch umgeben. Die Ca-P-Abstände betragen 285.6 pm und 286.2 pm und liegen damit etwas unter den üblichen Werten für Ca-P-Bindungslängen bei Koordinationszahl sechs am Metallatom. [21,32,115] Der P-P-Abstand beträgt 417.4 pm und ist damit um 53 pm kürzer als bei der lithiierten Verbindung **9**. Darau resultiert ein um 5° engerer Si(2)-Si(1)-Si(3)-Bindungswinkel. Auch der Si₃P-Vierring weist mit einem Torsionswinkel entlang der Si(1)-P-Achse von 140.6° eine um 16.7° stärkere Faltung auf.

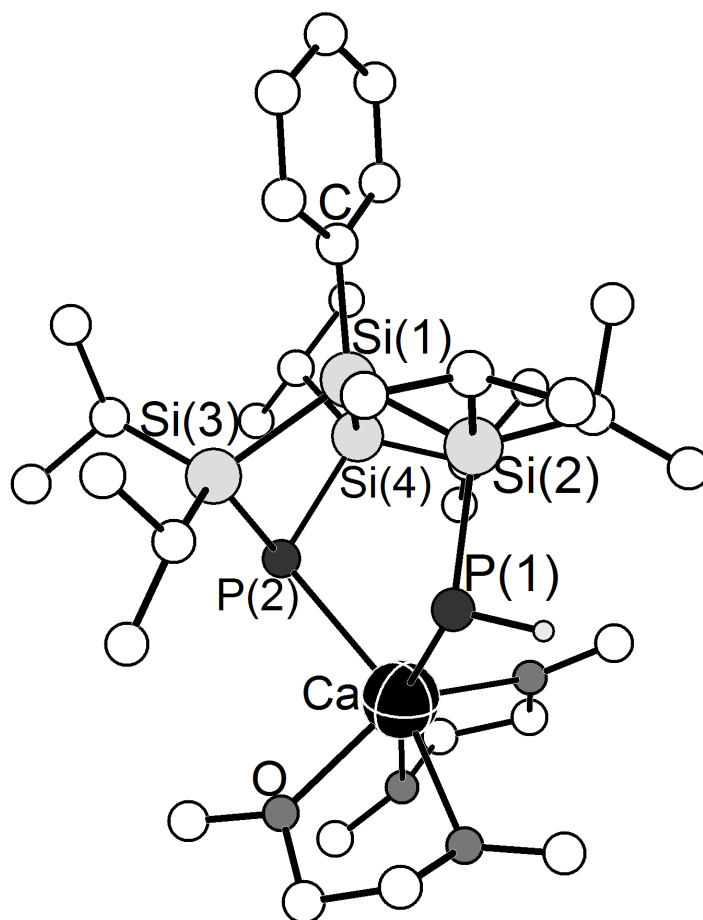


Abbildung 3.19: Molekülstruktur von **15** im Kristall.

Tabelle 3.12: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **15**.

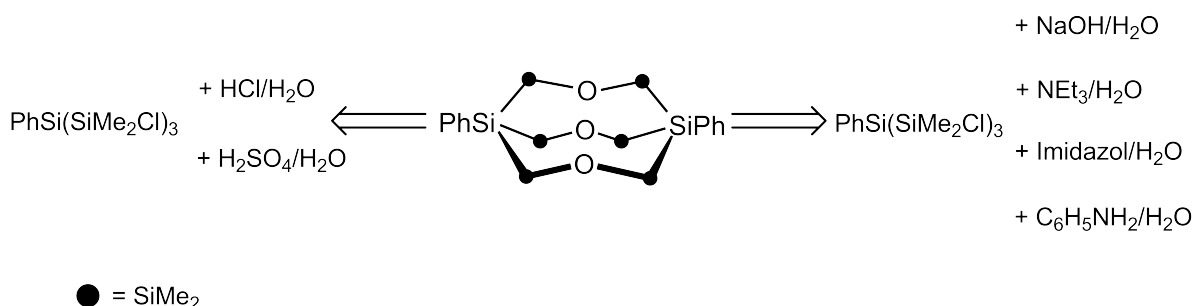
Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si(1)-Si(n)	235.6(1)-239.7(1)	Si(2)-Si(1)-Si(n)	111.3(1) & 112.7(1)
Si(2)-P(1)	221.8(1)	Si(3)-Si(1)-P(4)	79.8(1)
Si(3)-P(2)	224.2(1)	Si(1)-Si(2)-P(1)	111.5(1)
Si(4)-P(2)	224.6(1)	Si(1)-Si(n)-P(2)	91.4(1)
Ca-P(1)	285.6(1)	P(1)-Ca-P(2)	93.8(1)
Ca-P(2)	286.2(2)		

Anders als bei den oben genannten metallierten Si_4P_2 -Ring-Verbindungen (**12**, **13**, **14**) gestaltet sich eine NMR-spektroskopische Untersuchung der Verbindung **15** als praktisch unmöglich. Einmal aus der Reaktionslösung kristallisiert, kann die Verbindung je nach verwendetem Lösungsmittel nicht mehr in Lösung gebracht werden oder die NMR-Spektren zeigen beim Lösen in THF-d_8 die gleichen chemischen Verschiebungen wie auch Aufspaltungsmuster der Verbindung **12**. Jedoch zeigt das am Feststoff aufgenommene IR-Spektrum eine Bande bei 2285 cm^{-1} , die typisch für die P-H-Streckschwingung ist. Eine Si-H-Bande bei ca. 2100 cm^{-1} ist nicht zu beobachten. Auch die APCI-MS-Untersuchungen weisen einen anderen Massepeak mit 511.237 m/z $[\text{M}^+-\text{Ca}+\text{H}]$ als Verbindung **12** auf. Die aufgenommenen NMR-Spektren, die die Signale der Verbindung **12** zeigt, müssen folglich einer Donorlösungsmittelvermittelten Umlagerung zugrunde liegen.

3.5 Darstellung des bicyclischen Siloxans

$\text{PhSi}\{(\text{SiMe}_2)_3\text{O}_3\}\text{SiPh}$ (17)

Die in der Arbeitsgruppe bisher untersuchten bicyclischen Siloxane der allgemeinen Formel $\text{X}_2\{\text{O}(\text{SiMe}_2)\}_3$ ($\text{X} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}, \text{Bi}$), enthalten stets Pnicogenatome als Brückenkopf. Im folgenden Abschnitt wird eine Syntheseroute zur Darstellung eines solchen bicyclischen Siloxans mit Silicium als Brückenkopfatom vorgestellt. Durch den Phenylsubstituenten am zentralen Siliciumatom besteht die Möglichkeit den Käfig für weitere Reaktionen zugänglich zu machen.



Schema 23: Durchgeführte Syntheserouten zur Darstellung des bicyclischen Siloxans.

In Schema 23 sind die in dieser Arbeit durchgeführten Syntheserouten gezeigt. Die Reaktionen mit den schwächeren Basen Anilin, Imidazol und Triethylamin waren nicht zielführend, da weder in den NMR- noch in den Massespektren Signale des bicyclischen Siloxans zu beobachten sind. Eine Umsetzung mit verdünnter Schwefelsäure führte ebenfalls nicht zu dem gewünschten Produkt.

3.5.1 Molekülstruktur von $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{OH})\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}]_2$ (16)

Der Versuch der Darstellung des bicyclischen $\text{Ph-Si}\{(\text{SiMe}_2)_3\text{O}_3\}\text{Si-Ph}$ durch Hydrolyse und Kondensation von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ in Diethylether mit 0.5 M wässriger NaOH-Lösung war nicht erfolgreich. Nach Aufarbeitung konnte jedoch die monocyclische Verbindung $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{OH})\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}]_2$ (**16**) aus Pentan in kristalliner Form erhalten werden. Verbindung **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Die Molekülstruktur besteht aus einem zentralen Si_6O_2 -Rings, der in einer pseudo-Sesselkonformation angeordnet ist (siehe Abbildung 3.20). Darin nehmen die Siliciumatome mit einem Si-Si-Si-Si-Torsionswinkel von 62.2° die Positionen der idealen Sessel-

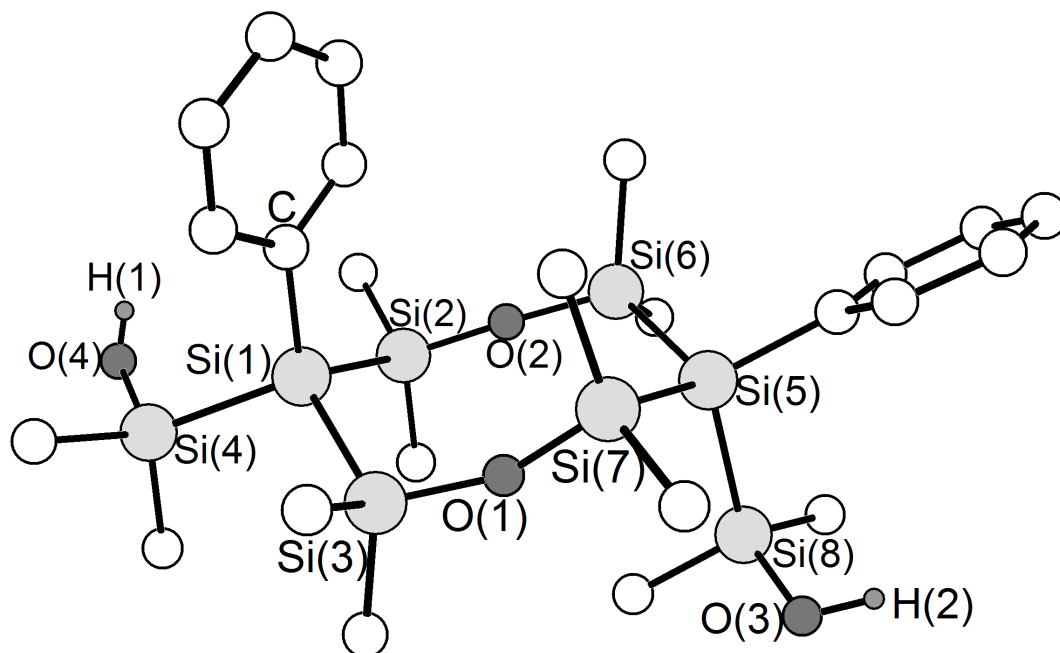


Abbildung 3.20: Molekülstruktur von **16** im Kristall.

Tabelle 3.13: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **16**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	234.1(1)-235.9(1)	Si-Si-Si	107.4(2)-110.6(2)
Si-O	162.2(1)-166.2(1)	Si(3)-O(1)-Si(7)	149.2(3)
Si-C	185.4(1)-190.5(1)	Si(2)-O(2)-Si(6)	163.6(4)

konformation ein, die durch die Sauerstoffatome unterbrochen ist. Die Winkel der beiden Siloxanbrücken unterscheiden sich um 14.6° . Während die Si(3)-O(1)-Si(7)-Brücke einen Winkel von 149.2° aufweist, besitzt die Si(2)-O(2)-Si(6)-Brücke einen Bindungswinkel von 163.7° . Vergleichbare achtgliedrige Ringsysteme finden sich in der Literatur nur als $(\text{SiO})_4$ -Verbindungen mit Siloxanbindungswinkel von 140° bis 149° oder als Verbindung mit Kohlenstoff als Brückenkopfatom, in denen sich die Si-O-Si-Bindungswinkel in ähnlichen Bereich von 143° bis 151° bewegen.^[116–119] Die Phenylgruppen sind axial (Si(1)) bzw. äquatorial (Si(8)) angeordnet. In der Zelle liegen die Moleküle schichtweise angeordnet vor (siehe Abbildung 3.21), in denen die exocyclischen Hydroxid-Gruppen mit einem intermolekularen O-O-Abstand von 280 pm Wasserstoffbrücken ausbilden.^[120,121] Im Kristall liegen die Bindungslängen der Siliciumatome von 234.1 pm bis 235.9 pm in der Größenordnung typischer Si-Si-Einfachbindungen. Die Si-O-Abstände betragen im Durchschnitt 164.2 pm und weisen keine Abweichung zu den literaturbekannten Ringverbindungen auf.

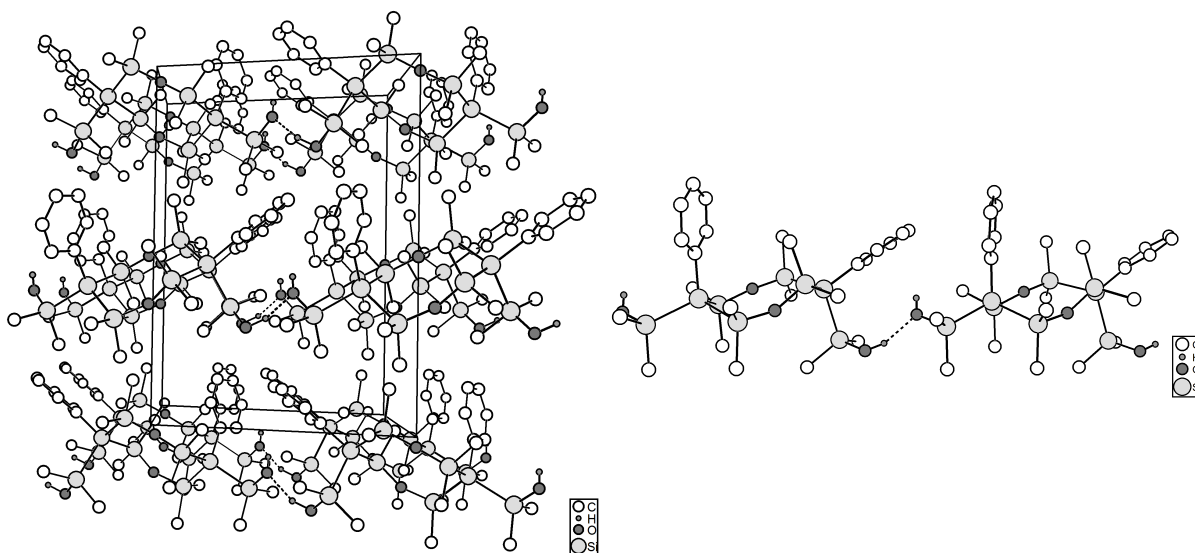


Abbildung 3.21: Anordnung von **16** in der Elementarzelle (links) & Ausschnitt aus der Elementarzelle von **16** (rechts).

Die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt im ^1H -NMR zwei Signale der Methylgruppen bei 0.43 ppm und bei 0.58 ppm im Verhältnis 2:1. Im $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR werden drei Signale bei -81.6 ppm, 12.1 ppm und 17.6 ppm detektiert. Im APCI-MS-Spektrum entspricht der Moleküllionenpeak mit der Intensität von 100% der Masse der Verbindung nach Abspaltung von H_2O , $m/z = 606.161$ [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$]. Das IR-Spektrum zeigt bei 3377 cm^{-1} die typische Bande der OH-Valenzschwingung für Silanole.^[122,123]

3.5.2 Molekülstruktur von Ph-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Ph (**17**)

Eine erfolgreiche Darstellung des bicyclischen Siloxans Ph-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Ph (**17**) gelang durch fünftägiges Rühren des Trichlorotetrasilans PhSi(SiMe₂Cl)₃ in 1 M wässriger HCl. Nach säulenchromatischer Aufreinigung konnten nach einem Tag farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **17** in einer Ausbeute von 13% erhalten werden. Verbindung **17** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

In der Molekülstruktur nehmen alle drei achtgliedrigen Ringe eine Bootkonformation ein. Die Si-Si- als auch die Si-O-Abstände liegen mit durchschnittlich 235.1 pm bzw. 164.2 pm im Bereich der literaturbekannten Verbindungen. Die Bindungswinkel der Siloxanbrücken sind mit 146.6 pm, 150.5 pm und 150.9 pm in Größenordnung ähnlicher Käfigverbindungen wie z.B. HC(SiMe₂OSiMe₂)₃CH und P(SiMe₂OSiMe₂)₃P. [6,124] Das von LICKISS ET AL. synthetisierte bicyclische Siloxan ClMe₂SiSi(SiMe₂OSiMe₂)₃Si-SiMe₂Cl unterscheidet sich lediglich bei den Substituenten des Si(1)- bzw Si(5)-Atom am Brückenkopf. [63] Jedoch kommt es zu signifikanten Abweichungen der Si-O-Si-Bindungswinkels, die in dieser Verbindung mit 175° nahezu linear sind. Die Vermutung von LICKISS, der die unterschiedlichen Winkel der Siloxanbrücken der Käfigverbindungen [HC(SiMe₂OSiMe₂)₃CH] und [ClMe₂SiSi(SiMe₂OSiMe₂)₃SiSiMe₂Cl] auf die längeren Bindungen zu den Brückenkopfatom (Si_(Brückenkopf)-Si = 234.6 pm und C_(Brückenkopf)-Si = 187.6 pm) zurückführt, kann somit nicht bestätigt werden.

Das ¹H-NMR zeigt im Vergleich zu Verbindung **16** nur noch ein Signal für die Methyl-Gruppe bei 0.53 ppm. Die Phenyl-Gruppen spalten in Multipletts bei 7.13 ppm und 7.51 ppm im Verhältnis 3:2 auf. Im ²⁹Si{¹H}-NMR-Spektrum sind zwei Signale zu beobachten. Die Siliciumatome der Siloxanbrücken zeigen ein Singulett mit einer chemischen Verschiebung von 8.69 ppm. Das Signal des Siliciumatoms im Brückenkopf ist im Hochfeldbereich bei -84.40 ppm zu beobachten. Weitere spektroskopische Untersuchungen wie die Elementaranalyse mit einer Abweichung von 0.8% und 1% sowie die APCI-Massenspektroskopie, die das Molekülsignal nach der Protonierung [M⁺+H] bei m/z= 607.167 aufweist, bestätigen die kristallographischen Untersuchungen.

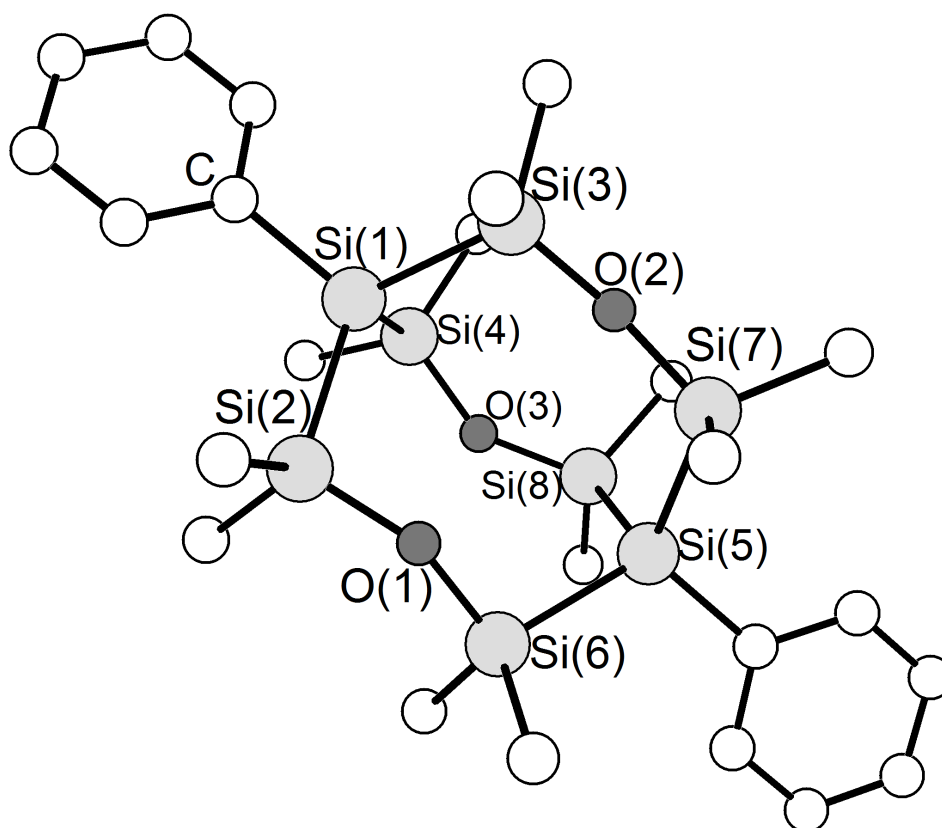


Abbildung 3.22: Molekülstruktur von **17** im Kristall.

Tabelle 3.14: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **17**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	234.3(3)-235.8(3)	Si-Si-Si	107.4(2)-110.6(2)
Si-O	163.8(2)-164.9(2)	Si(2)-O(1)-Si(6)	150.5(1)
Si-C	185.4(1)-190.8(1)	Si(3)-O(2)-Si(7)	150.9(1)
		Si(4)-O(3)-Si(8)	146.6(1)

3.5.3 Darstellung des Trifluormethansulfonat substituierten bicyclischen Siloxans TfO-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-OTf (**18**)

Um Verbindung **17** für weitere Reaktionen zugänglich zu machen, werden die leicht zu abstrahierenden Phenylringe durch den Triflatgruppe ersetzt. Dazu wird das bicyclische Siloxan bei 0 °C in Toluol mit 2 Äquivalenten Trifluormethansulfonsäure versetzt. Bei -30 °C konnte die Verbindung TfO-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-OTf (**18**) aus Pentan als farbloser feinkristalliner Niederschlag erhalten werden.

Die Auswertung der NMR-Spektren beweist eine erfolgreiche Substitution der Phenylringe durch den Triflat-Rest. So finden sich im ¹H-NMR-Spektrum außer dem Signal für die Methylgruppen bei 0.48 ppm keine weiteren Signale. Auch das ¹³C{¹H}-NMR zeigt keine Signale im aromatischen Bereich. Die Tieffeldverschiebung des Siliciumatoms im Brückenkopf von -84.40 ppm in **17** zu 4.00 ppm sowie das Singnal in ¹⁹F-NMR-Spektrum bei -76.84 ppm zeigen eine erfolgreiche Einführung der Triflatgruppe. Trotz zahlreicher Versuche aus verschiedenen Lösungsmittel konnten von Verbindunge **18** keine zur Kristallstrukturanalyse geeignete Kristalle erhalten werden.

3.5.4 Molekülstruktur von Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Cl (**19**)

Die Einführung eines Chloratoms anstelle der Triflatgruppe ergibt eine größere Anzahl an Reaktionsmöglichkeiten für das bicyclische Siloxan. So können sowohl funktionelle Gruppen wie die für den Arbeitskreis VON HÄNISCH interessanten PH₂ oder AsH₂-Gruppen eingeführt werden, als auch Redoxreaktionen zur Ausbildung von unpolaren intra- oder intermolekular Si-Si-Bindungen durchgeführt werden. Dafür wird eine Suspension von Verbindung **18** und LiCl in Toluol 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Aufarbeitung wurden innerhalb von zwei Tagen farblose Kristalle der Verbindung Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Cl (**19**) in einer Ausbeute von 33.2% erhalten. Verbindung **19** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Auch in dieser Molekülstruktur nehmen die achtegliedrigen Ringe eine Bootkonformation ein. Der Vergleich von Verbindung **19** mit der Molekülstruktur von **17** zeigt, dass die durchschnittlichen Si-Si- und Si-O-Bindungen (*d*_(Si-Si) = 234.5 pm (**19**) und 235.1 pm (**17**); *d*_(Si-O) = 162.3 pm (**19**) und 164.2 pm (**17**)) sich nicht signifikant unterscheiden. Abweichungen sind in den Bindungswinkeln sowohl der Si-Si-Si-Innenwinkel als auch der Si-O-Si-Winkel zu beobachten. In Verbindung **19** sind die Si-Si-Si-Innenwinkel mit 114.1° etwas stumpfer als in Verbindung **17**, in der der Innenwinkel 107.6° beträgt.

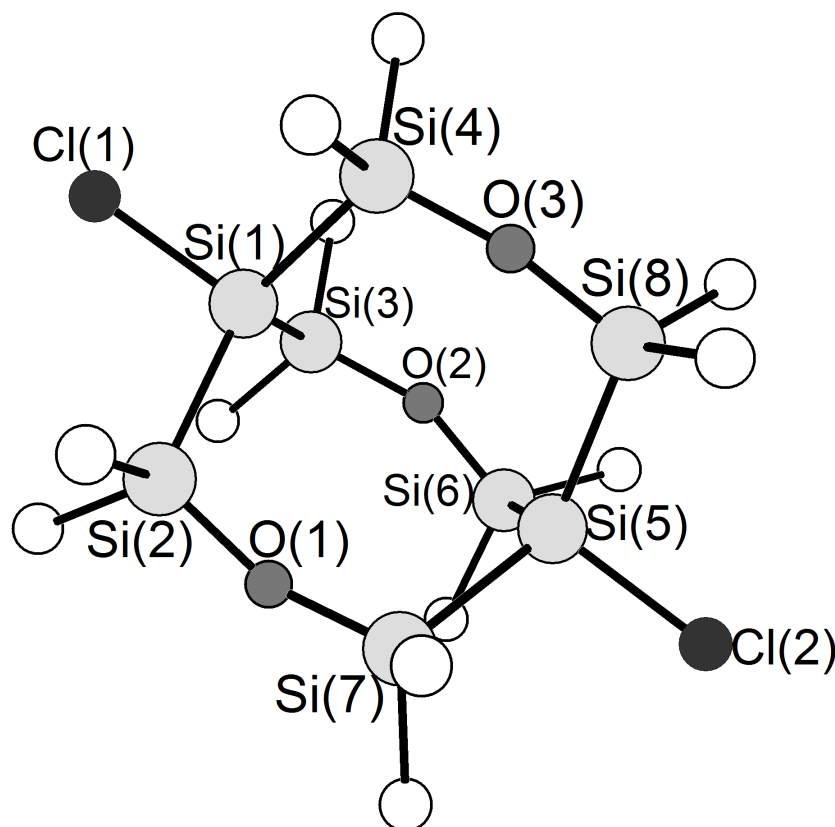

 Abbildung 3.23: Molekülstruktur von **19** im Kristall.

 Tabelle 3.15: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel der Verbindung **19**.

Bindungslängen [pm]		Bindungswinkel [°]	
Si-Si	233.9(1)-234.7(2)	Si-Si-Si	111.6(2)-118.5(1)
Si-O	160.6(1)-163.5(3)	Si(2)-O(1)-Si(7)	150.4(3)
Si-C	185.4(1)-190.8(1)	Si(3)-O(2)-Si(6)	155.8(1)
Si-Cl	211.4(4) & 211.9(4)	Si(4)-O(3)-Si(8)	169.5(4)

Die Winkel der Siloxanbrücken (Si(2)-O(1)-Si(7)) bzw. (Si(3)-O(2)-Si(6)) sind mit Werten von 150.4° und 155.8° leicht aufgeweitet, während der Si(4)-O(3)-Si(8)-Winkel mit 169.5° auffallend stumpf ist. Eine Erklärung für die Winkelaufweitungen liefert die Substitution der Phenylgruppe durch Chloratome. Diese besitzen einerseits einen erheblich kleineren sterischen Anspruch andererseits polarisieren sie die Bindungen zu den Silicium-Brückenkopf-Atomen durch ihre hohe Elektronegativität so stark, dass diese einen ausgeprägten ionischen Charakter erhalten. Dadurch bevorzugen die positiv polarisierten Siliciumatome, ähnlich eines Silylkations, eine trigonal-planare Umgebung, was zu einer Aufweitung der Si-Si-Si-Innenwinkel führt. Die Winkelsumme des Si(1)-Atoms

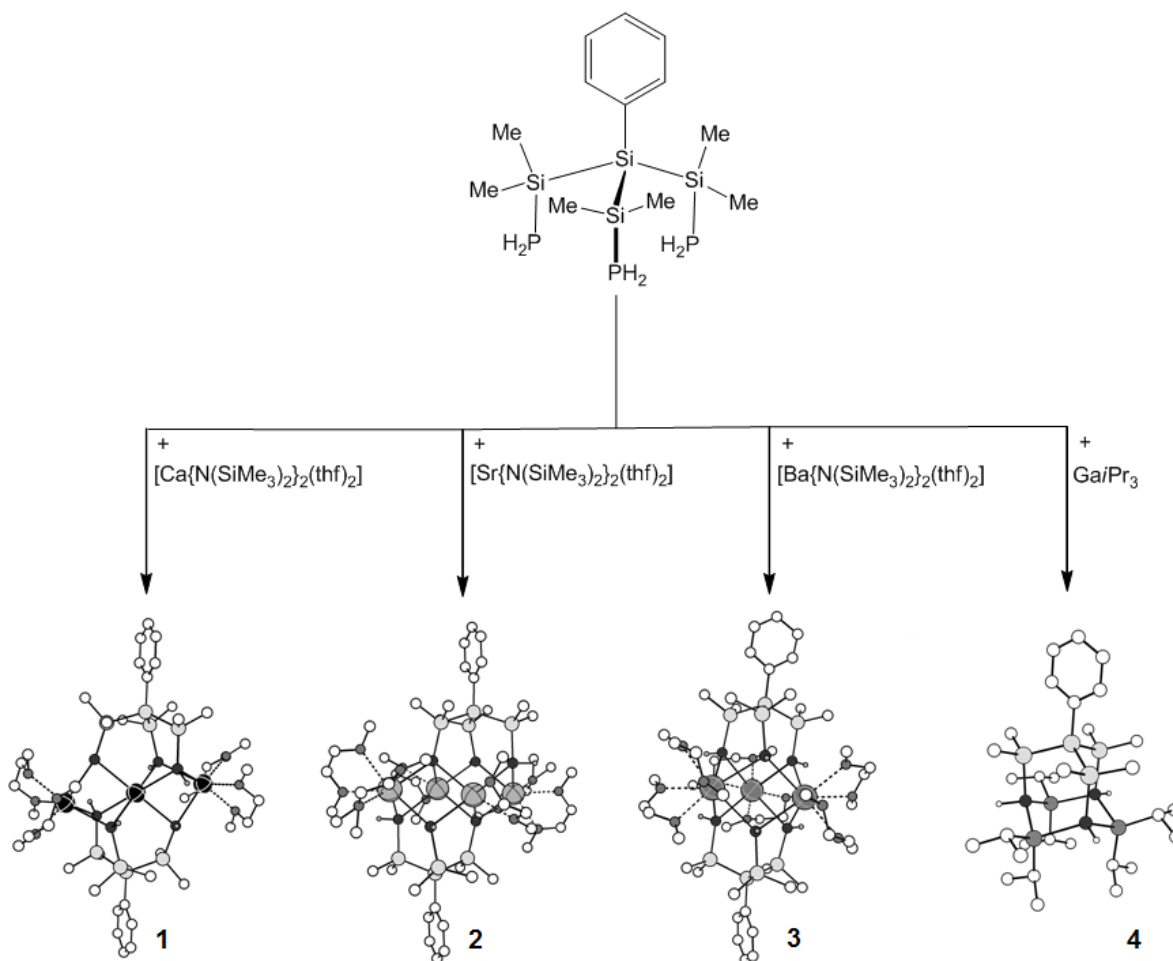
vergrößert sich von 323.9° in Verbindung **17** zu 342.6° und die des Si(5)-Atoms von 321.4° zu 347.4° . Es kommt somit zu einer räumlichen Annäherung der beiden Siliciumatome um 54 pm ($d_{\text{Si} \dots \text{Si}} = 432.9$ pm (**19**) und 486.9 (**17**)). Dies zwingt die Siloxanbrücken zu einer Aufweitung ihres Si-O-Si-Bindungswinkels.

Das $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zeigt neben dem Signal der methylysubstituierten Siliciumatome bei 7.31 ppm ein in das Tieffeld verschobenes Signal bei -33.64 ppm, das dem chlorierten Silicium-Brückenkopfatom zugeordnet wird. Das APCI-Massenspektrum zeigt ein Signal bei $m/z = 607.167$, das dem Molekül nach Abspaltung eines Chloratoms $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$ entspricht. Die Elementaranalyse bestätigt mit einer Abweichung von 0.2% für den Kohlenstoffanteil und 0.5% für den Wasserstoffanteil die Zusammensetzung der Verbindung.

4 Zusammenfassung

Ausgehend von dem, aus der Diplomarbeit bekannten, verzweigten Tetrasilan $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ konnten im ersten Teil dieser Arbeit Derivate mit den Erdalkalimetallen Calcium (**1**), Strontium (**2**) und Barium (**3**) sowie eine Verbindung mit Diisopropylgallium-Gruppen (**4**) dargestellt und charakterisiert werden.

Die Brønsted-Säure-Base-Reaktionen der Erdalkalimetallsilazanide mit dem Triphosphanylterasilan führten zu drei mehrkernigen Komplexen die sich in ihrem Aufbau stark unterscheiden. Dabei bilden sowohl die Calcium- als auch die Bariumverbindung dreikernige Komplexe, in denen die Metallionen von zwei $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})^3$ -Liganden koordiniert sind. In der Verbindung $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_4]$ (**1**) wird ein Calciumatom im Zentrum der beiden Liganden von sechs Phosphoratomen oktaedrisch koordiniert. Die beiden benachbarten Calciumatome werden über zwei Flächen dieses entlang einer dreizähligen Achse elongierten Oktaeders von drei Phosphoratomen gebunden. Die drei Calciumatome bilden mit einem Ca-Ca-Ca-Winkel von genau 180° eine lineare Kette, was in der Phosphanidchemie sehr selten zu beobachten ist. Aufgrund des größeren Ionenradius des Bariums wird in der Verbindung $[\text{Ba}_3(\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3)(\text{dme})_6]$ (**3**) nicht wie in Verbindung **1** ein Bariumatom im Zentrum der beiden $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})^3$ -Liganden koordiniert. Die Phosphoratome der Liganden bilden in dieser Verbindung ein trigonales Prisma aus, dessen Vierecksflächen von den Bariumatomen überkappt werden. Die Strontiumverbindung $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (**2**) unterscheidet sich in zwei Punkten von **1** und **3**. Zum einen bildet sich ein vierkerniger Komplex, dessen zentrales Strukturmotiv aus zwei über eine gemeinsame Sr_2P_2 -Fläche verknüpften Heterokubankäfigen besteht. In beiden dieser Heterokubane fehlt formal ein Strontiumatom, dieses wird durch verzweigte Tetrasilangerüst ersetzt. Zum zweiten liegen die Phosphoratome teils als Phosphanide teils als Phosphandiide vor. Die Phosphandiide koordinieren jeweils drei, während die einfach negativ geladenen Phosphoratome nur jeweils zwei Strontiumionen in dem Molekül binden. Die Umsetzung des Triisopropylgalliums mit $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ führt unter Propan-Abspaltung zu der Verbindung $[\text{PhSi}\{\text{SiMe}_2\text{P}(\text{H})\text{Ga}i\text{Pr}_2\}_3]$ (**4**), die einen adamantanartigen Aufbau aufweist.

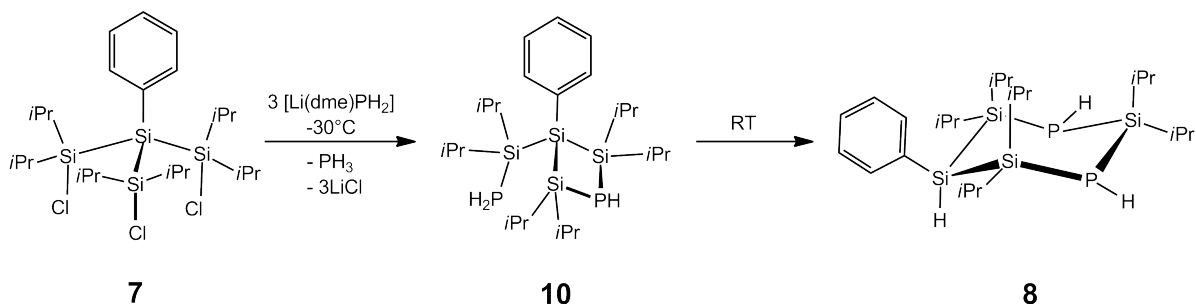


Schema 24: Syntheschema zur Darstellung von Verbindung 1 - 4.

Im Verlauf dieser Arbeit konnte erstmals ein durch den tripodalen Liganden $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3^{3-}$ stabilisiertes P_{14} -Polyphosphan dargestellt und charakterisiert werden. Dieses P_{14} -Molekül ist formal sechsfach negativ geladen und aus zwei Norboran-analogen P_7 -Teilstrukturen aufgebaut. Verbindung **5** resultiert aus einer entropisch begünstigten Umlagerung zweier silylierter Zintl-anionen P_7^{3-} . Dagegen sind literaturbekannte P_{14} -Verbindungen ausschließlich als Zintl-Anion oder als formal vierfach negativ geladene organylsubstituiertes Moleküle bekannt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit konnte das verzweigte Silan $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$ (**6**) dargestellt, mit TCCA zu $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (**7**) chloriert und mittels unterschiedlicher Phosphorüberträgerreagenzien ($[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$, $\text{Li}[\text{AlPH}_2]_4$, Li_3P) funktionalisiert werden.

Die Darstellung des Si_4P_2 -Sechsrings $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$ (**8**) gelang bei der Umset-



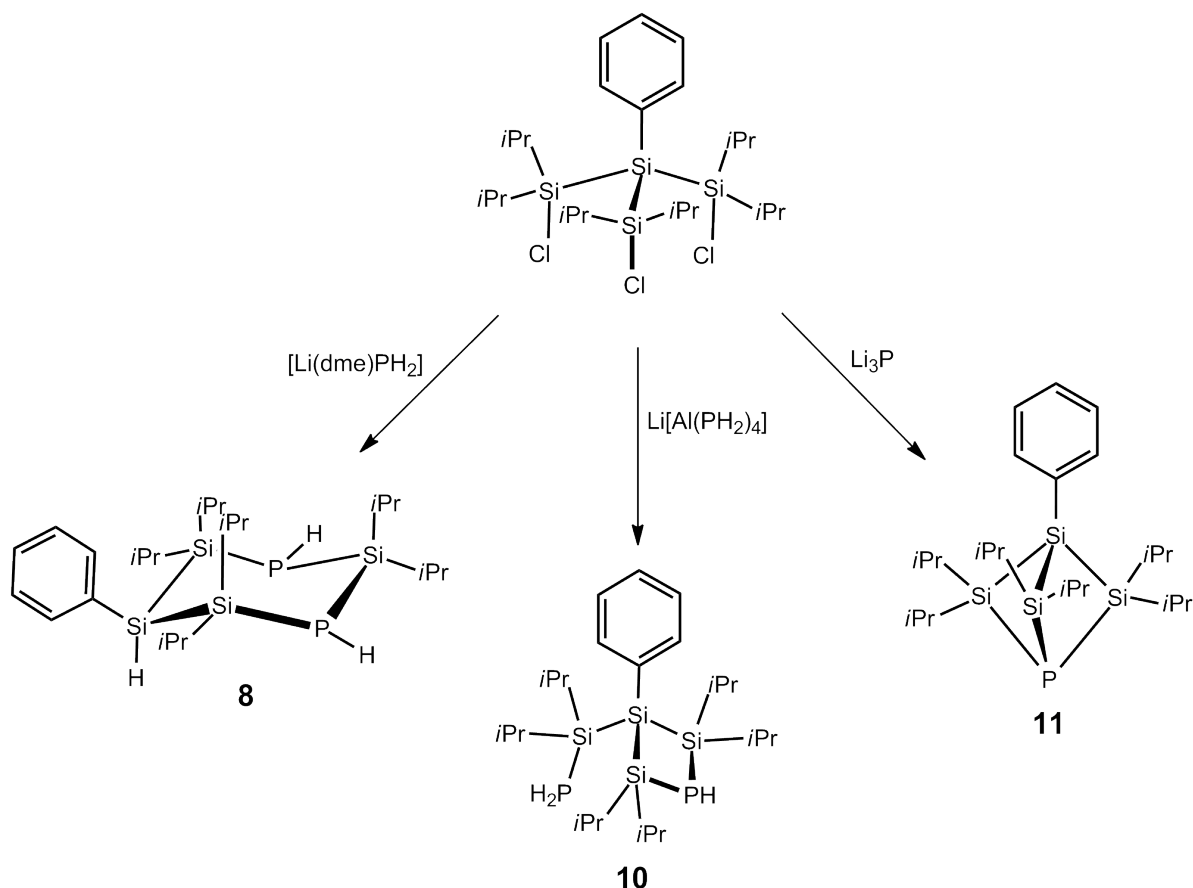
Schema 26: Reaktionsschema der Darstellung der Verbindung **8**.

und **14** mit der allgemeinen Zusammensetzung $[M_2\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) sind zwei $[M\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}]$ -Fragments über einen P_2M_2 -Vierring miteinander verbunden. Im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum, aufgenommen in THF-d_8 , erzeugen die Verbindungen **13** und **14** ein einziges Signal das einem monomeren THF-Addukt zugeordnet werden kann. Dagegen bleibt die im Festkörper beobachtete Molekülstruktur in einem nicht koordinierenden Lösungsmittel erhalten. Auffällig in allen drei Verbindungen ist die Koordination der Metallionen durch das hydridische Wasserstoffatom am phenylierten Siliciumatom. Die Art dieser Wechselwirkung ist überwiegend elektrostatischer Natur, da die Parameter wie Si-H-M-Bindungswinkel, Si-M-Abstand und Si-H-Bindungslängen gegen γ -agostische Wechselwirkung sprechen.

Die Umsetzung von **7** mit $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ führte zu dem aus der Darstellung von **8** NMR-spektroskopisch bekannten Zwischenprodukt $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{PH}$ (**10**). Nach der Aufarbeitung konnte das erhaltene Produktgemisch nicht destillativ aufgereinigt werden, sondern musste über eine Umsetzung mit $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\} \cdot 2 \text{thf}]$ als Calcium-Derivat auskristallisiert, erneut in DME gelöst und sofort mit $i\text{PrOH}$ zur Reaktion gebracht werden. Sowohl NMR-, IR- als auch Massenspektren zeigen eine erfolgreiche Darstellung der Verbindung **10**.

Durch *in situ* generiertes Li_3P gelang die Darstellung des trigonalbipyramidalen Moleküls $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}$ (**11**). Es zeigt sich eine sehr gespannte Molekülstruktur mit Si-P-Si-Bindungswinkeln von durchschnittlich 83.5° und Si-P-Bindungslängen von 230.0 pm bis 232.1 pm. Die Werte dieser bisher unbekannten bicyclischen Verbindungsklasse finden sich in vergleichbaren Größen in monocyclischen Si-P-Verbindungen wieder.

In diesem Teil der Arbeit konnte gezeigt werden, dass durch Veränderung des sterischen Anspruchs der organischen Substituenten, von Methyl- zu *Isopropyl*-Gruppen, die



Schema 27: Reaktionsschema der Darstellung der Verbindungen **8**, **10** und **11**.

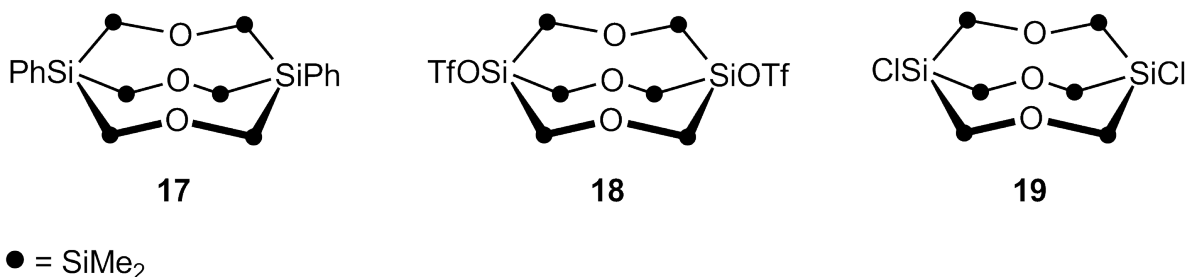
Umsetzungen mit den bekannten Phosphanylübertragungsreagenzien zu gänzlich unterschiedlichen Verbindungen führt. Die Reaktivität der erhaltenen Verbindungen **8** und **10** gegenüber der Erdalkalisilazanide ist jedoch vergleichbar.

Die dargestellten Moleküle **5** und **11** sind die ersten Vertreter ihrer Art und zeigen gänzlich neue in der Literatur noch nicht beschrieben Struktur motive.

Der letzte Teil dieser Arbeit befasst sich mit der Synthese einer siloxanverbrücktern bicyclischen Verbindung und mit Reaktionen am Siliciumbrückenkopffatom. Ausgehend vom verzweigten Trichlortetrasilan $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ konnte durch die Reaktion mit wässriger NaOH (1 M) die cyclische Verbindung $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{OH})\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}]_2$ (**16**) dargestellt werden. In dieser Reaktion gelang es alle Chloratome durch Hydroxy-Gruppen zu substituieren, jedoch kondensierten nur zwei dieser drei Gruppen mit einem weiteren Trihydroxytetrasilan. Es bildete sich ein Si_6O_2 -Achtring mit zwei exocyclischen SiOH -Gruppen.

Die Kondensation zu der bicyclischen Verbindung Ph-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Ph (**17**) gelang unter sauren Bedingungen (1M HCl). In der Molekülstruktur nehmen alle drei achtegliedrigen Ringe eine Bootkonformation ein. Dadurch besitzen die Phenylsubstituenten an den Brückenkopfaten eine exponierte Stellung und sind für Folgereaktionen gut zugänglich. Durch die Umsetzung mit Trifluormethansulfonsäure konnte die Phenylreste substituiert und die Verbindung TfO-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-OTf (**18**) isoliert werden. Durch rühren von **18** über LiCl wurde im letzten Schritt die Trifluorsulfonate durch Chloratome ersetzt. Die erhaltene Verbindung Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Cl (**19**) besitzt nun eine gute Abgangsgruppe am Brückenkopfatom und ist somit zu eine Reihe möglicher Reaktionen befähigt.

Damit stellt die hier durchgeführte Arbeit eine hervorragende Grundlage für weitere Forschung dar.



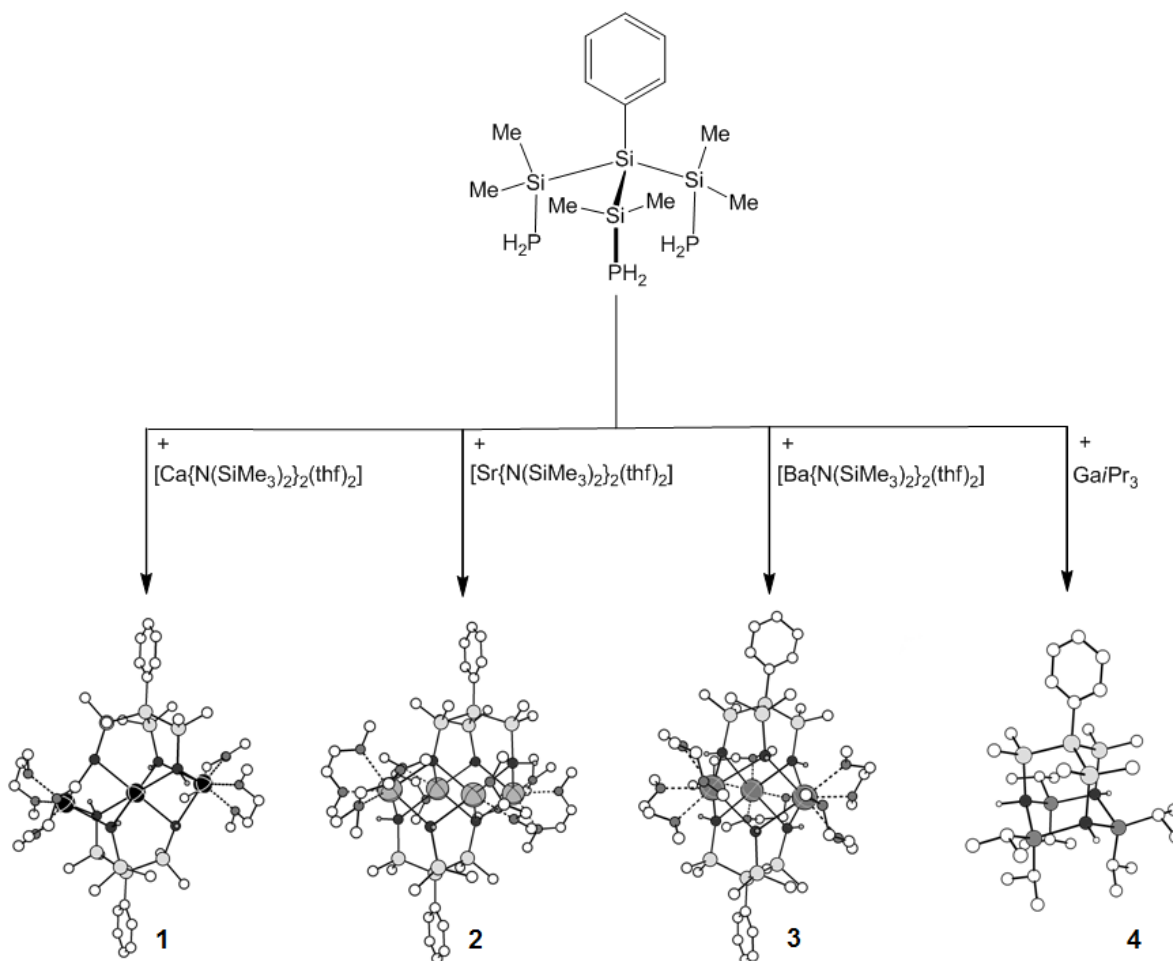
Schema 28: Schematische Darstellung der Verbindungen **17** - **19**.

5 Summary

Starting from the synthesis of $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$, that has been described in the diploma thesis before, in this doctoral research study the alkaline earth metal complexes of calcium, strontium and barium as well as a compound with diisopropylgallium-groups were obtained and characterized.

In a Brønsted-acid-base-reaction of the alkaline earth metal silazanides with tri-phosphanid-tetrasilane, three polynuclear complexes were obtained, which differ strongly in their structural motives. In the calcium and the barium compound, three metal ions are coordinated by two $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})^3$ -ligands. In the structure of $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_4]$ (**1**) one calcium atom is coordinated by six phosphorus atoms in the center of both ligands. The remaining two calcium atoms are ligated across two planes of this octahedron with three phosphorus atoms. In this structure, three calcium atoms form a linear chain with a Ca-Ca-Ca-angle of accurately 180° . This adjustment is very rare in the phosphanid coordination chemistry. Due to the larger ionic radius of barium, in $[\text{Ba}_3(\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3)(\text{dme})_6]$ (**3**) no metal ion occupies the center of the two ligands. However, the phosphorus atoms build up a trigonal prism, the rectangle surface of which is covered by barium. The strontium-derivation $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (**2**) is different from **1** and **3**. The compound **2** is a tetranuclear complex, with a major structural motif of two heterocubane linked with a common Sr_2P_2 -plan. In this heterocubanes each one strontium atom is replaced by the branched tetrasilane frameworks. Worth mentioning is that compound **2** contains phosphanide as well as phosphandide. The latter coordinates three strontium ions, respectively, while the single negatively charged phosphorus coordinates only two metal atoms. The analogous reaction of tri-*iso*-propyl-gallium with $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ leads to compound $[\text{PhSi}\{\text{SiMe}_2\text{P}(\text{H})\text{Ga}i\text{Pr}_2\}_3]$ (**4**) by elimination of propane, showing an adamantane like structure.

In the process of work, the synthesis of the first P_{14} -polyphosphine, stabilized by the tripodale ligand $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3^{3-}$, was achieved. This P_{14} -molecule is formally sixfold negatively charged and is built up by two norborane-analogous P_7 -structures. Compound **5** is a result of an entropically favoured rearrangement of two silylated zintl-anions P_7^{3-} .

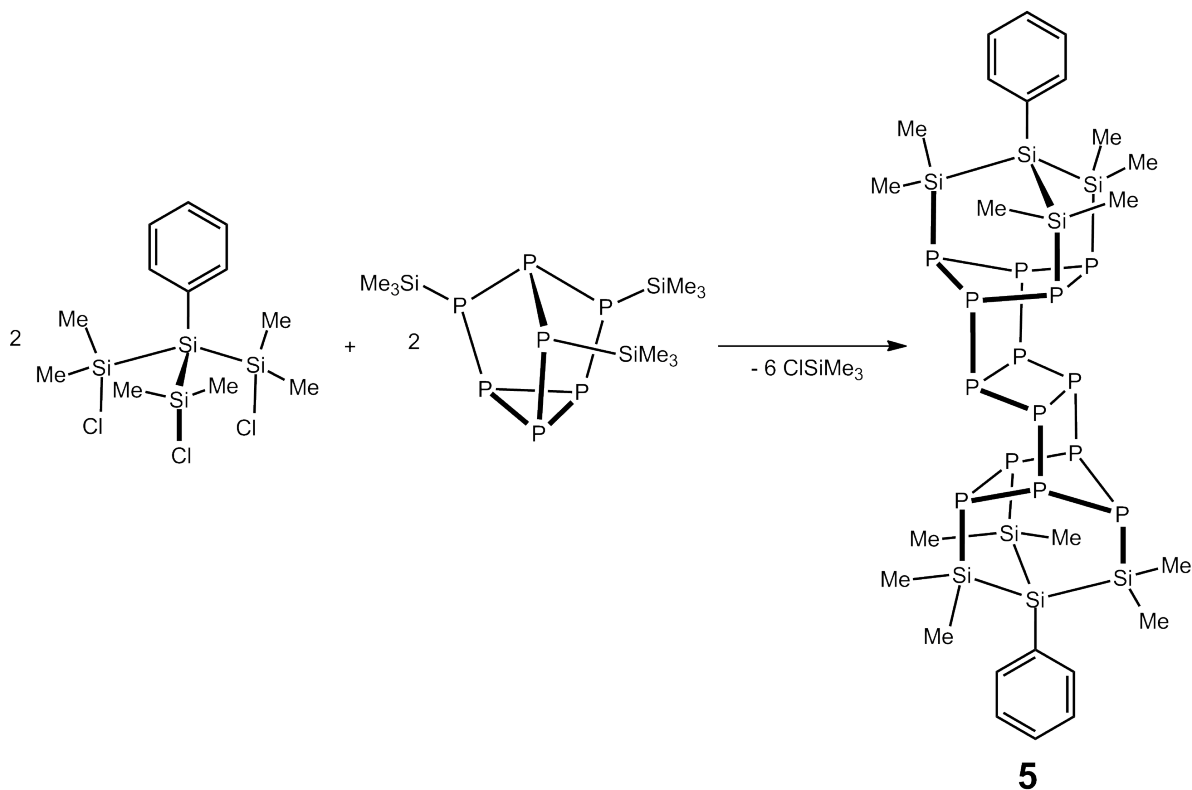


Schema 29: Synthesis scheme for compounds **1** - **4**.

In literature, P_{14} compounds are only known as formally fourfold negatively charged.

In the second part of this PhD-study, the branched silane $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$ (**6**) was obtained, chlorinated with TCCA to $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (**7**) and functionalized with the phosphorus-transfer-reagents $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$, $\text{Li}[\text{AlPH}_2]_4$ and Li_3P .

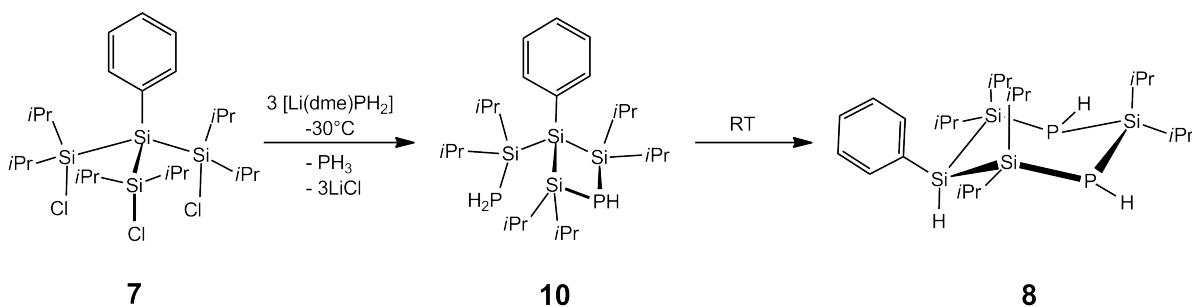
The Si_4P_2 six-membered ring $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$ (**8**) was obtained in the reaction of chlorinated tetrasilane with $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$. The mechanism was elucidated by time-dependent ^{31}P -NMR-study of the reaction solution and isolation of the lithinated intermediate $[\text{Li}_4\{\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{P})\}]$ (**9**). The crystal structure of compound **9** as well as the NMR-spectrum shows the formation of a Si_3PH four-membered ring and an exocyclic SiPH_2 unit. Because of Si-Si bond cleavage in the four-membered ring and protonation previously centered silicon atom, compound **8** was formed in the sequel of



Schema 30: Synthesis scheme for compound **5**.

an intramolecular rearrangement.

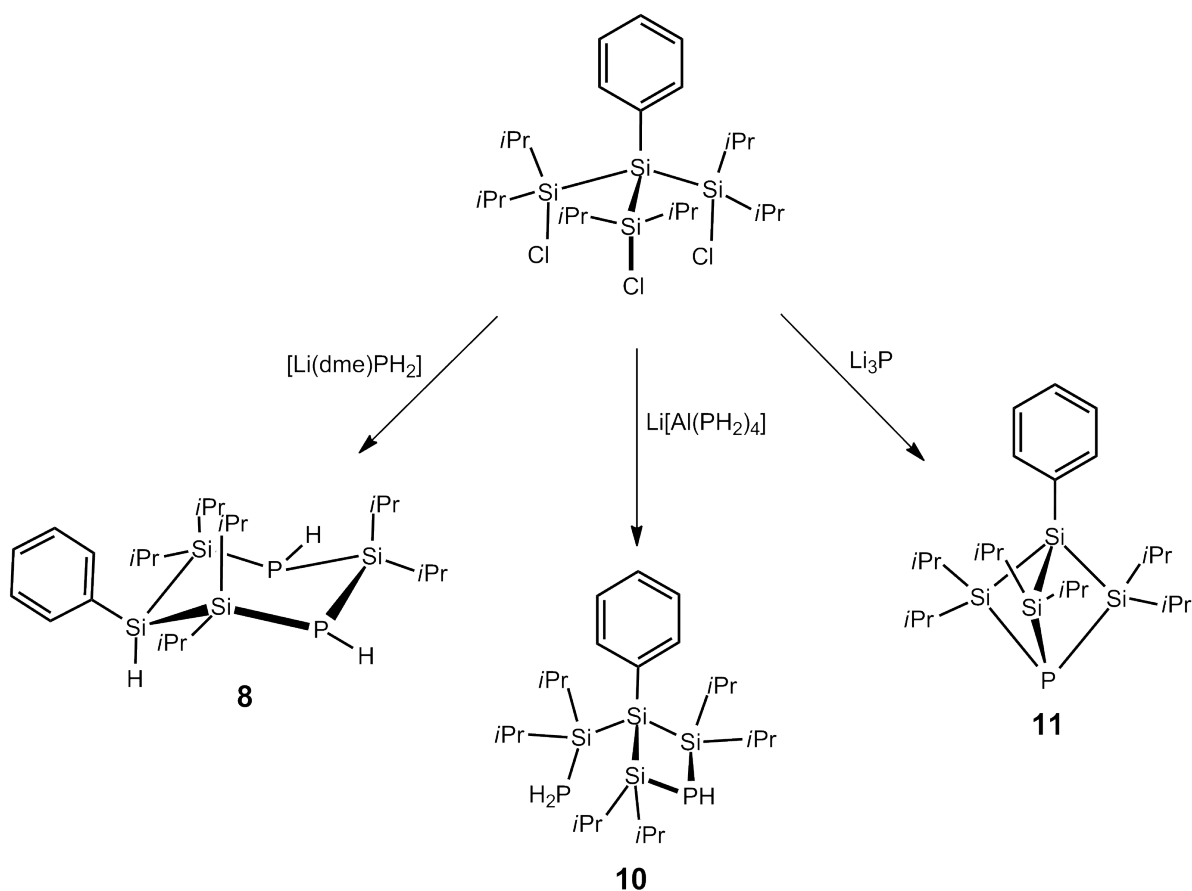
Furthermore, compound **8** shows inversion of configuration at the phosphorus atoms, and the coalescence was determined by $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR low-temperature measurement. The free activation enthalpy ΔG^\ddagger of the inversion barrier, calculated by Eyring-equation, amounts to 45.5 kJ/mol.



Schema 31: Synthesis scheme for compound **8**.

The alkaline earth metal derivatives of **8** with calcium (**12**), strontium (**13**) and barium

(**14**) were obtained and characterized by x-ray and NMR spectroscopy. In **12**, the calcium atom is coordinated by two phosphorus atoms across the six-membered ring and saturated by two dme ligands. In the two isotyp binuclear compounds **13** and **14** with the generic formula $[M_2\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ ($M = \text{Sr}, \text{Ba}$) a P_2M_2 four-membered ring connects two $[M\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}_2\}]$ -fragments. In the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, measured in thf-d_8 , compounds **13** and **14** generate one signal, which can be assigned to monomer thf adduct. Opposing to this, in non-coordinating solvents like toluene- d_8 , two signals can be observed in the $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ NMR spectrum, according to the solid state molecular structure.



Schema 32: Synthesis scheme for compounds **8**, **10** and **11**.

Noticeable, in all three compounds, the metal ion is coordinated by the hydridic hydrogen at the phenylated silicon atom.

The reaction of **7** with $\text{Li[Al(PH}_2\text{)}_4\text{]}$ leads to $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{PH}$ (**10**), which is already known as intermediate of the synthesis of **8**. After the work-up, this pro-

duct could not be purified by distillation. Therefore, to separate **10**, a reaction with $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\} \cdot 2 \text{ thf}]$ was done, the calcium derivative was crystallized, resolved in dme and immediately converted with *i*PrOH. NMR, IR as well as mass spectrum show a successful formation of pure compound **10**.

In situ generated Li_3P reacted with **7** to the trigonal bipyramidal molecule $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}$ (**11**). This molecule represents a new class of Si-P-compounds and shows a very strained structure with an average Si-P-Si angle of 83.5° .

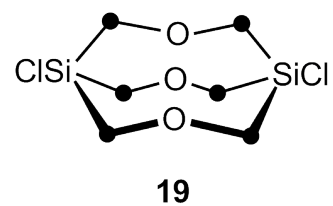
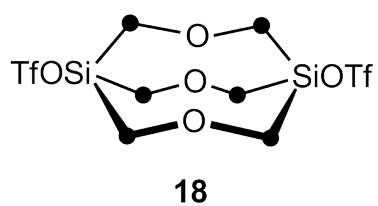
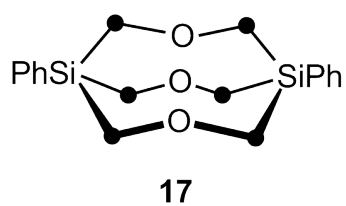
This part of the study illustrated that through variation of organic substituents, from methyl- to *isopropyl*, the reaction of the known phosphorus-transfer-reagents leads to completely different products. The reactivity of the obtained compounds **8** and **10** towards alkaline earth metal silazanides are comparable.

The molecules **5** and **11** are the first representatives of a new class of compound, which have not been described in literature to this point.

The last part of the PhD-study is concerned with the synthesis of a siloxane bridged bicyclic compound and the reactions on the silicone bridgehead. Starting from the branched trichloro-tetrasilane $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$, the cyclic compound $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{OH})\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}]_2$ (**16**) was obtained through reaction with aqueous NaOH (1M). In compound **16**, all chloro atoms are substituted by hydroxy-groups. However, only two of the three hydroxy entities condensated with another trihydroxy-tetrasilane. Therein, a Si_6O_2 eight-membered ring with two exocyclic SiOH-groups was formed.

The bicyclic compound $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$ (**17**) was obtained in a reaction under acid condition (1 M). In the molecule structure, the three eight-membered rings are in boat conformation. Thus, the phenyl substituent on the bridgehead is in an exposed position and consecutive reactions are possible. The phenyl group is substituted after addition of trifluoromethanesulfonic acid, and compound $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$ (**18**) was obtained. Subsequently, LiCl was added and the solution was stirred for several hours. The resulting compound $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ (**19**) possesses a good leaving group on the bridgehead and is therefore suitable for further reactions.

For this reason, this study is a conspicuous base for additional research.



● = SiMe₂

Schema 33: Schematic illustration of compounds **17** - **19**.

6 Experimentelles

6.1 Arbeitstechnik & Methoden

6.1.1 Arbeitstechnik

Alle durchgeführten Arbeitsschritte wurden aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der eingesetzten und dargestellten Verbindungen unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon mit Hilfe der Schlenktechnik durchgeführt. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach Standardmethoden getrocknet, frisch destilliert und unter Argon (Reinheitsgrad 5.0, Firma PRAXAIR) in kleinen Mengen von einem Liter aufbewahrt.

Die Lagerung und Einwaage von luftempfindlichen Feststoffen, sowie die Probenvorbereitung für Elementaranalyse und Massenspektrometrie erfolgte in einer Glovebox (*Labstar* der Firma M. BRAUN) unter Argonatmosphäre.

6.1.2 Analytische Methoden

Mikroelementaranalyse

Die Elemente C, H und S wurden, in gepressten Zinntiegeln, durch Verbrennungsanalyse mit dem Gerät ELEMENTAR *Vario Micro Cube* (C,H,N,S), in der Service-Abteilung der Universität Marburg, bestimmt. Die Angaben erfolgen in Gewichtsprozent.

Massenspektrometrie

Die massenspektrometrischen Untersuchungen (ESI, APCI) wurden an einem *Thermo Fischer Scientific LTQ FT Ultra* der Firma THERMO FISCHER SCIENTIFIC, in der Service-Abteilung der Universität Marburg, durchgeführt. Die Probenvorbereitung für die chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (APCI; englisch *atmospheric pressure chemical ionization*) bzw. Elektrospray-Ionisation (ESI) wurde in einem Probenglas unter Argon abgefüllt und in absolutiertem Lösungsmittel gelöst. Die detektierten Ionenmassen sind als Verhältnis von Ladung zu Masse (m/z) angegeben. Soweit keine anderen Angaben vorliegen stehen die Isotopenmuster in Einklang mit der natürlich

vorkommenden Isotopenverteilung.

Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme der FT-IR-Spektren erfolgte an einem *Alpha ATR-FT-IR-Spektrometer* der Firma BRUKER. Die Spektren wurden an Reinsubstanzen gemessen. Die Lage der Absorptionsbanden werden in Wellenzahlen (cm^{-1}) angegeben. Folgende Zuordnung wird für die Interpretation getroffen: sehr stark (vs), stark (s), mittel (m), schwach (w), sehr schwach (vw), breit (br).

Kernresonanzspektroskopie

Die NMR-Spektren wurden an den Geräten *DRX 500* und *AVANCE 500* der Firma BRUKER bei 300 K durch die Service-Abteilung der Universität Marburg aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ wird in ppm angegeben und bezieht sich auf die in der Tabelle angegebenen externe Standards. Die Auswertung der Spektren erfolgt mit den

Kern	Frequenz	Standard
^1H	500.2 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{13}C	125.8 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{19}F	376.3 MHz	Cl_3CF (1%) in CDCl_3
^{29}Si	99.4 MHz	Me_4Si (1%) in CDCl_3
^{31}P	202.4 MHz	H_3PO_4 (85%) in D_2O

Programmen *Topspin* ^[125] und *MestreNova* ^[126].

Für die Beschreibung der Multiplizitäten wurden folgende Abkürzungen getroffen: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multiplett, br = breit

6.2 Darstellung der eingesetzten Ausgangsverbindungen

Die Chemikalien PH_3 , Mg , $i\text{PrCl}$, HSiCl_3 , $\text{HN}(\text{SiMe}_3)_2$, $\text{Ga}i\text{Pr}_3$, PhSiCl_3 standen zur Verfügung.

Die Erdalkalisilazanide der Elemente Calcium, Strontium und Barium wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. ^[127,128] Die Phosphanylüberträgerreagenzien $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ ^[129] und $\text{Li}[\text{Al}(\text{PH}_2)_4]$ ^[130] wurden ebenfalls nach Literaturvorschrift dargestellt.

6.2.1 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{H})_3$

Eine Lösung von 25 g PhSiCl_3 (0.12 mol, 19 mL) und 44.8 g Me_2HSiCl (0.47 mol, 52.6 mL) in 250 mL THF wird bei -20°C langsam zu einer stark gerührten Suspension von 5.73 g Lithium-Stücken (0.825 mol) in 250 mL THF über 3 h getropft. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird die Suspension in einer Mischung aus Eis und 250 mL HCl (1 M) hydrolysiert und mit 100 mL n -Pentan versetzt. Die wässrige Phase wird ein zweites Mal mit 100 mL n -Pentan extrahiert, die organischen Phasen vereint, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernung des Lösungsmittels und anschließender Vakuumdestillation wird die Verbindung $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{H})_3$ bei 65°C und einem Druck von $1\cdot 10^{-3}$ mbar in einer Ausbeute von 31% (10.5 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

^1H -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.27$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, CH_3 , 18H), 4.36 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 4.5$ Hz, SiH , 3H), 7.11 (m, C_6H_5 , 3H), 7.58 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 4.56$ (s, CH_3), 127.95 (s, C_6H_5), 128.30 (s, C_6H_5), 133.12 (s, C_6H_5), 136.50 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 35.95$ (s, SiCH_3), -78.81 (s, SiC_6H_5).

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 281.1028 $[\text{M}^+ - \text{H}]$.

gef. : 281.1015 $[\text{M}^+ - \text{H}](41)$.

IR[cm^{-1}]: IR: 441(w), 478(w), 648(m), 672(m), 697(s), 734(m), 854(vs), 854(vs), 882(s), 1046(w), 1090(w), 1245(m), 1426(w), 1658(vw), 1753(vw), 2088(m), 2896(vw), 2952(vw).

6.2.2 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$

Eine Lösung von 5.7 g $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{H})_3$ (0.02 mol, 6 mL) in 60 mL THF wird auf -20 °C abgekühlt. Danach werden langsam 5.15 g TCCA (24.2 mmol) zugegeben und die Lösung innerhalb von zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 60 mL *n*-Pentan aufgenommen. Der unlösliche weiße Niederschlag wird abfiltriert und zwei Mal mit je 20 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach 6 Tagen bilden sich in *n*-Pentan bei -8 °C farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ in einer Ausbeute von 84% (6.55 g).

Spektroskopische Daten

^1H -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.58$ (s, CH_3 , 18H), 7.11 (m, C_6H_5 , 3H), 7.67 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 4.96$ (s, CH_3), 128.53 (s, C_6H_5), 128.84 (s, C_6H_5), 129.25 (s, C_6H_5), 136.50 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 25.42$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -71.39 (s, SiC_6H_5).

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 349.0248 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$].

gef. : 349.0228 [$\text{M}^+ - \text{Cl}$](100).

IR[cm^{-1}]: : 436(m), 46(m), 505(m), 69(m), 733(s), 772(vs), 871(w), 1025(s), 1249(m), 1398(vw), 2058(vw), 2136(vw), 2359(vw), 3384(9).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{Si}_4\text{Cl}_3$: C 37.34 %, H 6,00 %.

gef. für $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{Si}_4\text{Cl}_3$: C 37.22 %, H 5.58 %.

6.2.3 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$

Zu 22.8 mL einer 0.32 M Lösung [$\text{Li}\{\text{Al}(\text{PH}_2)_4\}$] (7.29 mmol) wird bei -40 °C unter Rühren innerhalb von 5 Minuten 3.57 g $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ (9.24 mmol), gelöst in 10 mL DME, zugetropft. Die Lösung wird eine Stunde bei -40 °C gerührt und anschließend unter kräftigem Rühren auf 60 mL auf -40 °C gekühltes *n*-Pentan gegeben. Innerhalb von zwei Stunden wird die Lösung langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 mL *n*-Pentan aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die trübe, leicht viskose Verbindung $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ wird in einer Ausbeute von 71% (2.48 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

^1H -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 0.43$ (d, $^3J_{\text{HP}} = 4.8$ Hz, CH_3 , 18H), 1.53 (d, $^1J_{\text{HP}} = 183.9$ Hz, PH_2 , 6H), 7.12 (m, C_6H_5 , 3H), 7.58 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 2.89$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 9.3$ Hz, CH_3), 128.28 (s, C_6H_5), 128.52 (s, C_6H_5), 132.73 (s, C_6H_5), 136.53 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -14.81$ (m, SiMe_2PH_2), -68.9 (q, $^2J_{\text{SiP}} = 9.9$ Hz, SiC_6H_5).

^{31}P -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -226.27$ (t, sep, $^1J_{\text{HP}} = 183.9$ Hz, $^3J_{\text{PP}} = 4.8$ Hz PH_2)

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 401.0451 [M^+ +Na].

gef. : 401.0743 [M^+ +Na](15).

IR[cm^{-1}]: : 403(vw), 450(w), 490(vw), 611(w), 644(m), 698(m), 732(m), 803(vs), 836(vs), 1026(s), 1054(s), 1088(m), 1249(m), 1404(w), 1427(w), 1482(w), 2275(m), 2891(w), 2961(m), 3066(w).

6.3 Darstellung von Derivaten des verzweigten Tri-phosphanyl-tetrasilans

$\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$

6.3.1 Darstellung von $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}(\text{dme})_4]$ (**1**)

Zu 0.140 g $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ (0.37 mmol) gelöst in 5 mL DME werden bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 0.280 g $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (0.55 mmol), in 5 mL DME gelöst gegeben. Die gelbe Lösung wird, ohne zu rühren, langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Volumen der Lösung wird unter vermindertem Druck auf 2 mL reduziert. Bei $-8\text{ }^\circ\text{C}$ werden in zwei Tagen gelbe, quaderförmige Kristalle der Verbindung **1** in einer Ausbeute von 45.9% (0.074 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

IR $[\text{cm}^{-1}]$: 407(w), 471(m), 493(m), 512(w), 633(vs), 699(m), 734(m), 776(vs), 808(vs), 862(m), 909(w), 968(m), 1017(m), 1064(vs), 1109(m), 1195(w), 1246(w), 1365(vw), 1423(vw), 1450(w), 1576(vw), 2215(w), 2830(w), 2873(w), 2928(w), 3048(vw).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Si}_8\text{P}_6\text{Ca}_3$: C 33.08%, H 6.01 %.

gef. für $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Si}_8\text{P}_6\text{Ca}_3$: C 32.13%, H 6.24 %.

6.3.2 Darstellung von $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (**2**)

Zu 0.143 g $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ (0.38 mmol) gelöst in 5 mL DME werden bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 0.313 g $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (0.57 mmol), in 5 mL DME gelöst, gegeben. Die gelbe Lösung wird, ohne zu rühren, langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Volumen der Lösung wird unter vermindertem Druck auf 2 mL reduziert. Bei $-8\text{ }^\circ\text{C}$ werden innerhalb eines Tages gelbe, quaderförmige Kristalle der Verbindung **2** in einer Ausbeute von 40.2% bezogen auf $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (0.063 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

IR $[\text{cm}^{-1}]$: 427(vw), 467(m), 479(m), 557(vw), 638(s), 701(w), 737(m), 798(vs), 827(m), 856(m), 980(w), 1015(m), 1064(vs), 1101(m), 110(w), 1227(w), 1283(vw), 1365(vw),

1399(vw), 1451(w), 1577(vw), 2077(vw), 2260(w), 2827(w), 2878(w), 2930(w), 3039(vw), 3058(vw).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Si}_8\text{P}_6\text{Sr}_4$: C 26.21 %, H 4.58 %.

gef. für $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Si}_8\text{P}_6\text{Sr}_4$: C 26.83 %, H 4.93 %.

6.3.3 Darstellung von $[\text{Ba}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_6]$ (**3**)

Zu 0.137 g $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ (0.36 mmol), gelöst in 10 mL DME, werden bei $-25\text{ }^\circ\text{C}$ 0.325 g $[\text{Ba}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (0.54 mmol), in 10 mL DME gelöst, gegeben. Die gelbe Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Volumen der Lösung wird unter vermindertem Druck auf 3 mL reduziert. Bei $-8\text{ }^\circ\text{C}$ werden innerhalb eines Tages farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **3** in einer Ausbeute von 42.2% (0.089 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

IR $[\text{cm}^{-1}]$: 407(w), 467(m), 484(m), 635(vs), 665(m), 700(s), 736(s), 785(vs), 806(vs), 858(m), 1025(m), 1071(s), 1117(w), 1191(w), 1228(w), 1398(vw), 1423(vw), 1446(w), 1468(w), 1578(vw), 2218(w), 2826(w), 2878(w), 2930(w), 3047(vw), 3062(vw).

Elementaranalyse(%):

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Si}_8\text{P}_6\text{Ba}_3$: C 24.78 %, H 4.51 %.

gef. für $\text{C}_{24}\text{H}_{52}\text{Si}_8\text{P}_6\text{Ba}_3$: C 25.00 %, H 4.52 %.

6.3.4 Darstellung von $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3(\text{Ga}i\text{Pr}_2)_3]$ (**4**)

Zu 0.115 g $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$ (0.3 mmol), gelöst in 20 mL *n*-Hexan, werden bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ 0.195 g $\text{Ga}i\text{Pr}_3$ (0.9 mmol) zugegeben. Die farblose Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht. Das Volumen der Lösung wird unter vermindertem Druck auf 1.5 mL reduziert. Bei $-8\text{ }^\circ\text{C}$ werden innerhalb eines Tages farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **4** in einer Ausbeute von 40.3% (0.102 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

^1H -NMR(thf- d_8): δ / ppm = 0.72 (s, $\text{SiC}(\text{H}_3)$, 18H), 1.22 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 7.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$,

6H), 1.36 (m, CH(**C**H₃)₂, 36H), 2.20 (m, P**H**, 3H), 7.38 (m, C₆**H**₅, 3H), 7.53 (m, C₆**H**₅, 2H).

¹³C{¹H}-NMR(thf-d₈): δ/ppm = 3.27 (s, Si**C**H₃), 21,31 (s, **CH**(CH₃)₂), 22.60 (s, CH(**C**H₃)₂), 128.51 (s, **C**₆H₅), 128.80 (s, **C**₆H₅), 132.73 (s, **C**₆H₅), 136.16 (s, **C**₆H₅).

²⁹Si{¹H}-NMR(C₆D₆): δ/ppm = -10.87 (m, **Si**CH₃), -70.42 (q, ²J_{SiP} = 30.4 Hz, **Si**C₆H₅).

³¹P-NMR(C₆D₆): δ/ppm = -233.17 (m, **P**H).

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 799.0811 [M⁺-iPr].

gef. : 799.0817 [M⁺-iPr](100).

IR[cm⁻¹]: 412(s), 459 (w), 474 (m), 527(s), 621(m), 654(s), 683(m), 763(s), 754(s), 786(s), 815(v), 831(vs), 867(s), 913(w), 975(w), 980(vs), 989(s), 1026(w), 1069(m), 1084(w), 1147(w), 1196(w), 1207(vw), 1248(s), 1362(m), 1380(w), 1427(m), 1457(s), 1581(vw), 1640(vw), 1888(wv), 2288(m), 2295(m), 2848(vs), 2926(vs), 2949(vs), 3068(w), 3430(vw).

Elementaranalyse:

ber. für C₃₀H₆₅Si₄P₃Ga₃ : C 42.73%, H 8.13 %.

gef. für C₃₀H₆₅Si₄P₃Ga₃ : C 42.64%, H 8.01 %.

6.4 Darstellung von $[\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3\}_2\text{P}_{14}]\cdot\text{tol}$ (**5**)

Zu einer Lösung von 0.476 g $\text{P}_7(\text{SiMe}_3)_3$ (1.1 mmol) in 20 mL DME werden bei $-45\text{ }^\circ\text{C}$ 0.422 g $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{Cl})_3$ (1.1 mmol), gelöst in 20 mL DME, zugetropft. Die Reaktionslösung wird innerhalb von 4 Stunden auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 5 mL Toluol aufgenommen. Nach 2 Tagen können gelbe, nadelförmige Kristalle der Verbindung **15** in einer Ausbeute von 52.7% (0.288 g) isoliert werden.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ (thd- d_8): $\delta/\text{ppm} = 0.35$ (m, CH_3 , 12H), 0.78 (m, CH_3 12H), 0.92 (m, CH_3 , 12H), 7.28 (m, C_6H_5 , 6H), 7.39 (m, C_6H_5 , 4H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (thd- d_8): $\delta/\text{ppm} = 2.96$ (m, CH_3), 3.68 (m, CH_3), 128.24 (s, C_6H_5), 128.66 (s, C_6H_5), 129.11 (s, C_6H_5), 136.56 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (thd- d_8): $\delta/\text{ppm} = -4.27$ (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -5.79 (m, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -77.48 (s, SiC_6H_5).

$^{31}\text{P-NMR}$ (thd- d_8): $\delta/\text{ppm} = 50.95$ (t, $^1J_{\text{PP}} = 328.1\text{ Hz}$), 9.12 (m), 2.41(m), -42.64 .(m)

$\text{MS}(\text{ESI}^+)$ m/z (%)

ber. : 992.8153 $[\text{M}^+ + \text{H}]$.

gef. : 992.8265 $[\text{M}^+ + \text{H}](45)$.

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Si}_8\text{P}_{14}$: C 29.03 %, H 4.67 %.

gef. für $\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{Si}_8\text{P}_{14}$: C 29.09 %, H 5.07 %.

6.5 Darstellung und Funktionalisierung des Isopropylsubstituierten verzweigten Tetrasilans

6.5.1 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$ (**6**)

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von C. Krempner *et al.* ^[131]

Eine Lösung von 12.63 g (0.06 mol, 9.7 mL) PhSiCl_3 und 44.96 g (0.29 mol) $i\text{Pr}_2\text{HSiCl}$ in 250 mL THF wird bei Raumtemperatur langsam zu einer stark gerührten Suspension von 3.32 g (0.48 mol) Lithium-Stücken in 250 mL THF über 3 h getropft. Die Lösung wird 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Suspension wird anschließend in eine Mischung aus Eis und 200 mL HCl (1 M) hydrolisiert und mit 100 mL *n*-Pentan versetzt. Die wässrige Phase wird ein zweites Mal mit 100 mL *n*-Pentan extrahiert, die organischen Phasen vereint, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels und anschließender Vakuumdestillation erhält man Verbindung **6** bei 120 °C und einem Druck von $1 \cdot 10^{-3}$ mbar in einer Ausbeute von 62.8 % (16.9 g).

Spektroskopische Daten

^1H -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.13$ (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 36H), 1.55 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 4.33 (s, SiH , 3H), 7.21 (m, C_6H_5 , 3H), 7.95 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 13.96$ (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.40 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.98 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 128.51 (s, C_6H_5), 129.29 (s, C_6H_5), 135.52 (s, C_6H_5), 138.42 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -8.63$ (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), -81.22 (s, SiC_6H_5).

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 449.2906 [$\text{M}^+ - \text{H}$].

gef. : 449.2903 [$\text{M}^+ - \text{H}$](15).

IR[cm^{-1}]: 463(w), 584(w), 650(m), 698(s), 744(vs), 877(m), 917(m), 1003(m), 1067(m), 1233(vw), 1363(w), 1383(w), 1427(w), 1460(m), 2073(m), 2861(m), 2940(m).

6.5.2 Darstellung von $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (**7**)

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von S. Varaprath und D. H. Stuttes. ^[89]

Eine Lösung von 16.9 g (0.038 mol) $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$ in 250 mL THF wird auf -20 °C ab-

gekühlt. Danach werden langsam 10 g (0.043 mol) TCCA zugegeben und die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 60 mL *n*-Pentan aufgenommen. Der unlösliche weiße Niederschlag wird abfiltriert und zwei Mal mit je 25 mL *n*-Pentan gewaschen. Nach 4 Tagen bilden sich in *n*-Pentan bei -8 °C farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **7** in einer Ausbeute von 71% (14.96 g).

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 1.13$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 18H), 1.24 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 18H), 1.70 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 7.10 (m, C_6H_5 , 3H), 8.14 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 19.08$ (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.36 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.14 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 129.06 (s, C_6H_5), 129.32 (s, C_6H_5), 132.31 (s, C_6H_5), 138.85 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 33.39$ (s, $\text{SiCH}(\text{CH}_3)_2$), -70.61 (s, SiC_6H_5).

$\text{MS}(\text{APCI}^+)$ m/z (%)

ber. : 517.2126 $[\text{M}^+ - \text{Cl}]$.

gef. : 517.2126 $[\text{M}^+ - \text{Cl}](100)$.

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 424(w), 463(s), 553(vs), 599(s), 621(m), 655(m), 700(m), 735(m), 760(w), 875(s), 991(m), 1233(vw), 1365(w), 1427(w), 1461(m), 2867(m), 2948(m).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{Si}_4\text{Cl}_3$: C 52.00 %, H 8.55 %.

gef. für $\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{Si}_4\text{Cl}_3$: C 52.01 %, H 8.97 %.

6.5.3 Darstellung von $\text{Ph}(\text{H})\text{Si}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})_2(\text{Si}i\text{Pr}_2)$ (**8**)

Eine Lösung aus 0.845 g $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (1.5 mmol) in 10 mL THF wird bei -30 °C langsam zu 0.6 g $[\text{Li}(\text{dme})\text{PH}_2]$ (4.6 mmol) in 50 mL THF suspensiert getropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Die trübe, hoch viskose Verbindung **8** wird in einer Ausbeute von 68 % (0.768 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 1.05$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.17 (d, $^3J_{\text{HH}}$

= 7.4 Hz, CH(**C**H₃)₂, 6H), 1.19 (d, ³J_{HH} = 7.1 Hz, CH(**C**H₃)₂, 6H), 1.27 (m, 3x CH(**C**H₃)₂, 6x **C**H(CH₃)₂, 24H), 4.33 (t, ³J_{HH} = 1.9 Hz, Si**H**, 1H), 7.13 (m, C₆**H**₅, 3H), 7.78 (m, C₆**H**₅, 2H).

¹³C{¹H}-NMR(C₆D₆): δ/ppm = 15.88 (d, ²J_{CP} = 10.78 Hz, **C**H(CH₃)₂), 16.75 (d, ²J_{CP} = 11.3 Hz, **C**H(CH₃)₂), 18.25 (t, ²J_{CP} = 13.2 Hz, **C**H(CH₃)₂), 18.83 (t, ²J_{CP} = 10.1 Hz, **C**H(CH₃)₂), 19.54 (t, ³J_{CP} = 3.8 Hz, CH(**C**H₃)₂), 19.69 (t, ³J_{CP} = 4.2 Hz, CH(**C**H₃)₂), 19.85 (d, ³J_{CP} = 4.6 Hz CH(**C**H₃)₂), 20.23 (d, ³J_{CP} = 4.1 Hz CH(**C**H₃)₂), 20.32 (d, ³J_{CP} = 5.2 Hz CH(**C**H₃)₂), 20.38 (d, ³J_{CP} = 3.5 Hz CH(**C**H₃)₂) 128.46 (s, C₆H₅), 128.97 (s, C₆H₅), 134.78 (s, C₆H₅), 136.90 (s, C₆H₅).

²⁹Si{¹H}-NMR(C₆D₆): δ/ppm = 20.00 (t, ¹J_{SiP} = 53.3 Hz, PH**S**iPH), -1.31 (d, ¹J_{SiP} = 42.8 Hz, Si**S**iPH), -71.80 (s, **S**iC₆H₅).

³¹P-NMR:(C₆D₆); δ/ppm = -258.79 (d, ¹J_{HP} = 192.7 Hz, **P**H)

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 513,2538 [M⁺+H].

gef. : 513.2535 [M⁺+H](100).

IR[cm⁻¹]: 418(w), 454(s), 495(m), 524(m), 561(m), 587(m), 655(m), 698(s), 732(s), 799(vs), 876(s), 918(w), 1015(vs), 1067(s), 1155(vw), 1259(m), 1364(w), 1427(m), 1460(s), 1582(vw), 2076(m), 2287(w), 2861(vs), 2885(m), 2940(s).

6.5.4 Darstellung von [Li₄{PhSi(Si^{*i*}Pr₂PH)(Si^{*i*}Pr₂)₂P}]·C₆H₆ (**9**)

Eine Lösung aus 0.232 g PhSi(Si^{*i*}Pr₂Cl)₃ (0.42 mmol) in 10 mL THF wird bei -30 °C langsam zu 0.218 g [Li(dme)PH₂] (1.67 mmol) in 50 mL THF suspensiert getropft. Die Lösung wird auf 0 °C erwärmt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 10 mL *n*-Pentan aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach 5 Tagen werden aus Benzol bei Raumtemperatur hellgelbe Kristalle der Verbindung **9** erhalten.

6.5.5 Darstellung von PhSi(Si^{*i*}Pr₂PH₂)(Si^{*i*}Pr₂)₂PH (**10**)

Die Darstellung erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von M. Baudler *et al.* [130]

Zu 75 mL einer 0.2 M Lösung [Li{Al(PH₂)₄}] (15 mmol) wird bei Raumtemperatur unter Rühren innerhalb von 5 Minuten 2.12 g PhSi(Si^{*i*}Pr₂Cl)₃ (4.3 mmol), in DME gelöst,

zugetropft. Die Lösung wird 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 25 mL *n*-Pentan aufgenommen. Der unlösliche Rückstand wird abfiltriert und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Es werden 2.17 g eines trüben, hoch viskosen, nicht weiter untersuchten Produktgemisches erhalten, welches im ^{31}P -NMR deutlich die Signal der Verbindung **10** aufweist. Zur Darstellung der reinen Verbindung **10** wird dieses Produktgemisch in 50 ml DME gelöst und bei $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 2.18 g $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (4.3 mmol), in 25 mL DME gelöst, versetzt. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur gebracht und das Volumen bei vermindertem Druck auf 10 mL reduziert. Bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ werden innerhalb von zwei Tagen 0.612 g farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung $[\text{Ca}\{\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{P}\}(\text{dme})_2]$ (0.84 mmol) erhalten. Diese werden separiert und erneut in 25 mL DME gelöst. Die Lösung wird bei $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ mit 0.144 mL von zuvor entgastem Isopropanol (0.110 g, 1.84 mmol) versetzt, langsam auf Raumtemperatur gebracht und für 8 h gerührt. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 20 mL *n*-Pentan aufgenommen und die unlöslichen Bestandteile abfiltriert. Nach Entfernen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck erhält man 11.4% (0.241 g) der Verbindung **10**.

Spektroskopische Daten

^1H -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 1.01$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.11 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.14 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.19 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.33 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.34 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.44 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4H), 1.47 (d, $^1J_{\text{HP}} = 185.2\text{ Hz}$, PH_2 , 2H), 1.58 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7.4\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 2H), 7.12 (m, C_6H_5 , 3H), 7.72 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 15.85$ (d, $^2J_{\text{CP}} = 5.4\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 16.68 (d, $^2J_{\text{CP}} = 8.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 17.68 (d, $^2J_{\text{CP}} = 6.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 19.98 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.3\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.24 (t, $^3J_{\text{CP}} = 1.8\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.35 (d, $^3J_{\text{CP}} = 6.2\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.39 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.5\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.46 (d, $^3J_{\text{CP}} = 5.1\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.87 (d, $^3J_{\text{CP}} = 2.9\text{ Hz}$, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 128.35 (s, C_6H_5), 128.57 (s, C_6H_5), 135.92 (s, C_6H_5), 137.20 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 7.52$ (dd, $^1J_{\text{SiP}} = 26.6\text{ Hz}$, $^3J_{\text{SiP}} = 1.0\text{ Hz}$, Si_2PH), 3.48 (d, $^1J_{\text{SiP}} = 42.8\text{ Hz}$, SiPH_2), -39.99 (dd, $^2J_{\text{SiP}} = 14.1\text{ Hz}$, $^2J_{\text{SiP}} = 2.0\text{ Hz}$, SiC_6H_5).

^{31}P -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -234.68$ (d, $^1J_{\text{HP}} = 170.9\text{ Hz}$, PH), -258.61 (t, $^1J_{\text{HP}} = 185.2\text{ Hz}$, PH_2).

MS(APCI-) m/z (%)

ber. : 511.2392 [M⁻-H].

gef. : 511.2370 [M⁻-H](100).

IR[cm⁻¹]: 463.7(m), 506(m), 526(m), 563(w), 597(m), 624(m), 655(m), 699(m), 733(m), 874(vs), 939(m), 1015(s), 1068(w), 1155(w), 1219(w), 1258(m), 1363(w), 1384(w), 1426(w), 1460(m), 1645(vw), 2285(m), 2861(s), 2884(w), 2940(m), 3064(vw).

6.5.6 Darstellung von PhSi(Si^{*i*}Pr₂)₃P (**11**)

Zu einer Lösung von 0.315 g [Li(dme)PH₂] (2.42 mmol) in 100 mL THF werden bei -30 °C 1.94 mL *n*-Butyllithium (4.84 mmol, 2.5 M in Hexan) langsam zugetropft, währenddessen sich die Farbe der Lösung von gelb nach orangerot verändert. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht, mit 1.34 g PhSi(Si^{*i*}Pr₂Cl)₃ (2.42 mmol) in 10 mL THF gelöst, versetzt und 4 Tage unter Rückfluss gekocht. Danach wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt, in 25 mL *n*-Pentan aufgenommen und der unlösliche Rückstand abfiltriert. Die Lösung wird unter vermindertem Druck auf 2 mL reduziert. Nach vier Tagen erhält man bei -30 °C farblose, cubische Kristalle der Verbindung **11** in einer Ausbeute von 8.8% (0.102 g).

Spektroskopische Daten

¹H-NMR(C₆D₆): δ/ppm = 1.36 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH(**C**H₃)₂, 18H), 1.38 (d, ³J_{HH} = 7.5 Hz, CH(**C**H₃)₂, 18H), 1.71 (sep, ³J_{HH} = 7.5 Hz, **C**H(CH₃)₂, 6H), 7.09 (m, C₆**H**₅, 3H), 7.70 (m, C₆**H**₅, 2H).

¹³C{¹H}-NMR(C₆D₆): δ/ppm = 18.91 (d, ²J_{CP} = 5.2 Hz, **C**H(CH₃)₂), 20.92 (d, ³J_{CP} = 1.1 Hz, CH(**C**H₃)₂), 21.36 (d, ³J_{CP} = 1.5 Hz, CH(**C**H₃)₂), 128.67 (s, **C**₆H₅), 129.22 (s, **C**₆H₅), 133.40 (s, **C**₆H₅), 138.25 (s, **C**₆H₅).

²⁹Si{¹H}-NMR:(C₆D₆); δ/ppm = 15.42 (d, ¹J_{SiP} = 53.2 Hz, **Si**₃P), -58.22 (d, ²J_{SiP} = 8.5 Hz, **Si**C₆H₅).

³¹P-NMR(C₆D₆): δ/ppm = -241.66 (s).

MS(APCI-) m/z (%)

ber. : 479.2565 [M⁺+H].

gef. : 479.2560 [M⁺+H](30).

Elementaranalyse:

ber. für C₂₄H₄₈Si₄P₂Sr : C 60.19 %, H 9.89 %.

gef. für C₂₄H₄₈Si₄P₂Sr : C 60.24 %, H 10.03 %.

6.6 Darstellung von Erdalkalimetall-Derivaten (Ca, Sr, Ba) der Verbindungen 8 und 10

6.6.1 Darstellung von $[\text{Ca}\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{P})_2\}(\text{dme})_2]$ (**12**)

Zu einer Lösung aus 0.132 g $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$ (0.26 mmol) in 10 mL DME werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 0.130 g $[\text{Ca}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (0.26 mmol) in 10 mL DME getropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 3 mL heißem Benzol aufgenommen. Durch langsames Abkühlen konnten farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **12** in einer Ausbeute von 43.6% (0.082 g) erhalten werden.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{thf-d}_8)$: $\delta/\text{ppm} = 1.01$ (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 14H), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.26 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.31 (d, $^3J_{\text{HH}} = 5.9$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.43 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4H), 3.26 (s, OCH_3 , 12H), 3.42 (s, OCH_2 , 8H), 3.82 (s, SiH , 1H), 7.10 (m, C_6H_5 , 3H), 7.63 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{thf-d}_8)$: $\delta/\text{ppm} = 18.81$ (dd, $^2J_{\text{CP}} = 8.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.26 (s (br.), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.47 (s (br.), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.15 (t, $^2J_{\text{CP}} = 3.3$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.54 (d, $^2J_{\text{CP}} = 3.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.69 (s (br.), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.04 (t, $^3J_{\text{CP}} = 8.06$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.37 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 58.91 (s, OCH_3), 72.76 (s, OCH_2), 127.41 (s, C_6H_5), 127.96 (s, C_6H_5), 136.76 (s, C_6H_5), 142.67 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 21.56$ (t, $^1J_{\text{SiP}} = 77.60$ Hz, PSiP), 4.54 (dd, $^1J_{\text{SiP}} = 87.66$ Hz, $^3J_{\text{SiP}} = 3.60$ Hz, SiSiPH), 62.93 (s, SiC_6H_5).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = -232.65$ (s).

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 513.2538 $[\text{M}^+ - \text{Ca} + 3\text{H}]$.

gef. : 513.2535 $[\text{M}^+ - \text{Ca} + 3\text{H}]$ (100).

IR $[\text{cm}^{-1}]$: 410(s), 457(s), 496(vs), 521(vs), 546(m), 561(m), 593(w), 618(m), 637(m), 676(m), 689(w), 734(w), 857(m), 867(m), 876(m), 918(m), 984(m), 1008(s), 1062(s), 1096(m), 1190(w), 1238(w), 1365(m), 1458(m), 1988(w), 2079(w), 2865(s), 2885(m), 2937(m), 3064(w), 3646(w).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{O}_4\text{Si}_4\text{P}_2\text{Ca}$: C 52.56%, H 9.37 %.

gef. für $\text{C}_{32}\text{H}_{68}\text{O}_4\text{Si}_4\text{P}_2\text{Ca}$: C 51.89%, H 9.11 %.

6.6.2 Darstellung von $[\text{Sr}_2\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{P})_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{C}_6\text{H}_6$ (13)

Zu einer Lösung aus 0.136 g $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$ (0.26 mmol) in 10 mL DME werden bei -30°C 0.144 g $[\text{Sr}\{\text{N}(\text{SiMe}_3)_2\}_2(\text{thf})_2]$ (0.26 mmol) in 10 mL DME zugetropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 3 mL heißes Benzol aufgenommen. Durch langsames Abkühlen konnten farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **13** in einer Ausbeute von 36.3% (0.065 g) erhalten werden.

Spektroskopische Daten

^1H -NMR(thf- d_8): $\delta/\text{ppm} = 1.03$ (m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 14H), 1.16 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.20 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.25 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.29 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 6H), 1.41 (sep, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$, 4H), 3.27 (s, OCH_3 , 6H), 3.42 (s, OCH_2 , 4H), 3.82 (s, SiH , 1H), 7.10 (m, C_6H_5 , 3H), 7.61 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR(thf- d_8): $\delta/\text{ppm} = 17.98$ (dd, $^2J_{\text{CP}} = 8.5$ Hz, $^2J_{\text{CP}} = 9.7$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.16 (s (br.), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.50 (s (br.), $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 20.92 (t, $^2J_{\text{CP}} = 3.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.43 (s(br.) $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.74 (t, $^2J_{\text{CP}} = 2.5$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 21.88 (s, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 22.00 (t, $^3J_{\text{CP}} = 8.0$ Hz, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 58.94 (s, OCH_3), 72.74 (s, OCH_2), 127.37 (s, C_6H_5), 127.90 (s, C_6H_5), 136.92 (s, C_6H_5), 142.30 (s, C_6H_5).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = 22.80$ (t, $^1J_{\text{SiP}} = 80.82$ Hz, PHSiPH), 4.60 (dd, $^1J_{\text{SiP}} = 90.11$ Hz, $^3J_{\text{SiP}} = 2.67$ Hz, SiSiPH), -63.27 (s, SiC_6H_5).

^{31}P -NMR(C_6D_6): $\delta/\text{ppm} = -238.43$ (s)

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 513.2538 [$\text{M}^+ - \text{Sr} + 3\text{H}$].

gef. : 513.2535 [$\text{M}^+ - \text{Sr} + 3\text{H}$](100).

IR[cm^{-1}]: 418(m), 454(s), 493(vs), 519(vs), 549(m), 588(m), 616(m), 635(m), 659(w), 697(m), 728(w), 768(w), 852(m), 875(s), 918(w), 986(m), 1012(m), 1054(m), 1094(w), 1244(9), 1360(w), 1378(w), 1426(w), 1458(m), 1958(w), 2071(w), 2856(s), 2885(m), 2938(m), 3063(m).

Elementaranalyse:

ber. für $C_{28}H_{58}O_2Si_4P_2Sr$: C 48.83 %, H 8.49 %.

gef. für $C_{28}H_{58}O_2Si_4P_2Sr$: C 48.35 %, H 8.12 %.

6.6.3 Darstellung von $[Ba_2\{PhSiH(SiPr_2)_3(P)_2\}_2(dme)_2] \cdot 3 C_6H_6$ (14)

Zu einer Lösung aus 0.165 g $PhSiH(SiPr_2)_3(PH)_2$ (0.35 mmol) in 10 mL DME werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 0.211 g $[Ba\{N(SiMe_3)_2\}_2(thf)_2]$ (0.35 mmol) in 10 mL DME getropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 3 mL heißem Benzol aufgenommen. Durch langsames Abkühlen konnten farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **14** in einer Ausbeute von 77.8% (0.123 g) erhalten werden.

Spektroskopische Daten

1H -NMR(thf- d_8): δ /ppm = 1.02 (m, $CH(CH_3)_2$, 14H), 1.14 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$, 6H), 1.24 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$, 6H), 1.25 (d, $^3J_{HH} = 7.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$, 6H), 1.29 (d, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, $CH(CH_3)_2$, 6H), 1.39 (sep, $^3J_{HH} = 7.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$, 4H), 3.27 (s, OCH_3 , 6H), 3.42 (s, OCH_2 , 4H), 3.99 (s, SiH , 1H), 7.07 (m, C_6H_5 , 3H), 7.62 (m, C_6H_5 , 2H).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR(thf- d_8): δ /ppm = 19.02 (d, $^2J_{CP} = 18.4$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 20.49 (s(br.), $CH(CH_3)_2$), 20.64 (s(br.), $CH(CH_3)_2$), 21.47 (d, $^3J_{CP} = 6.6$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 21.47 (d, $^3J_{CP} = 4.0$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 21.58 (d, $^3J_{CP} = 6.8$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 21.69 (s, $CH(CH_3)_2$), 22.16 (t, $^3J_{CP} = 8.2$ Hz, $CH(CH_3)_2$), 58.72 (s, OCH_3), 72.58 (s, OCH_2), 126.90 (s, C_6H_5), 127.56 (s, C_6H_5), 136.88 (s, C_6H_5), 143.05 (s, C_6H_5).

$^{29}Si\{^1H\}$ -NMR(thf- d_8): δ /ppm = 20.64 (t, $^1J_{SiP} = 81.4$ Hz, $PHSiPH$), 2.80 (d, $^1J_{SiP} = 88.05$ Hz, $SiSiPH$), -59.96 (s, SiC_6H_5).

^{31}P -NMR(thf- d_8): δ /ppm = -227.40 (s)

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 513.2538 $[M^+ - Ba + 3H]$.

gef. : 513.2535 $[M^+ - Ba + 3H]$ (100).

IR[cm^{-1}]: 453(s), 493(vs), 519(vs), 548(m), 586(s), 635(m), 657(w), 698(m), 728(m), 848(m), 875(s), 915(w), 987(m), 1059(w), 1101(w), 1169(w), 1226(w), 1247(m), 1292(m), 1360(m), 1426(w), 1458(s), 1964(w), 2072(w), 2858(s), 2884(m), 2938(s), 3063(w)

Elementaranalyse:

ber. für $C_{28}H_{58}O_2BaP_2Si_3$: C 45.55 %, H 7.92 %.

gef. für $C_{28}H_{58}O_2BaP_2Si_3$: C 44.94 %, H 7.61 %.

6.6.4 Darstellung von $[Ca\{PhSi(SiPr_2PH)(SiPr_2)_2P\}(dme)_2]$ (**15**)

Zu einer Lösung aus 0.127 g $PhSi(SiPr_2PH_2)(SiPr_2)_2PH$ (0.25 mmol) in 10 mL DME werden bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ 0.125 g $[CaN(SiMe_3)_2\cdot thf]$ (0.25 mmol) in 10 mL DME zugetropft. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 3 mL reduziert. Nach 2 Tagen konnten bei $-30\text{ }^\circ\text{C}$ farblose, quaderförmige Kristalle der Verbindung **14** in einer Ausbeute von 22.9% (0.042 g) erhalten werden. NMR-Spektroskopische Untersuchungen zeigen, dass Verbindung **15** nach Auflösen in THF- d_8 sowohl im ^{31}P - als auch im ^{29}Si -NMR-Spektrum Signale mit der chemischen Verschiebung und Aufspaltung von Verbindung **12** aufweist. Durch das Donorlösungsmittel THF- d_8 muss es zu einer Umlagerung von Verbindung **15** zu Verbindung **12** kommen.

Spektroskopische Daten

MS(APCI-) m/z (%)

ber. : 511.2392 $[M^+-Ca+H]$

gef. : 511.2370 $[M^+-Ca+H](100)$.

IR[cm^{-1}]: 428(m), 456(s), 506(s), 531(s), 557(m), 567(m), 584(m), 597(w), 629(m), 657(m), 677(vw), 702(m), 743(w), 734(m), 744(m), 799(m), 860(s), 871(s), 915(w), 978(m), 1008(s), 1059(vs), 1098(m), 1188(vw), 1259(w), 1363(w), 1425(w), 1457(m), 2285(w), 2848(vs), 2884(s), 2937(s), 3057(vw).

6.7 Darstellung eines bicyclischen Siloxans

PhSi{(SiMe₂)₃O₃}SiPh und Reaktionen am Brückenkopfatom

6.7.1 Darstellung von [PhSi(SiMe₂OH){O(SiMe₂)₂}]₂ (**16**)

Zu 10 g PhSi(SiMe₂Cl)₃ (25.9 mmol) in 130 ml Diethylether gelöst werden bei einer Temperatur von 0 °C langsam 104 ml einer 0.5 M wässrigen NaOH-Lösung getropft. Das Reaktionsgemisch wird für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 50 ml Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden über MgSO₄ getrocknet. Die Lösung wird filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird in 15 ml Toluol aufgenommen und bei -30 °C auskristallisiert. Nach drei Tagen werden farblose Kristalle der Verbindung **16** in einer Ausbeute von 17% (2.75 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

¹H-NMR(C₆D₆): δ/ ppm = 0.43 (s, SiCH₃, 24H), 0.58 (s, SiCH₃OH, 12H), 7.11 (m, C₆H₅, 6H), 7.53 (m, C₆H₅, 2H).

¹³C{¹H}-NMR(C₆D₆): δ/ ppm = 4.92 (s, SiCH₃OH), 5.63 (s, SiCH₃), 6.41 (s, SiCH₃), 128.22 (s, C₆H₅), 128.46 (s, C₆H₅), 134.17 (s, C₆H₅), 136.84 (s, C₆H₅).

²⁹Si{¹H}-NMR(C₆D₆): δ/ ppm = 12.14 (s, **Si**(CH₃)₂), 17.67 (s, **Si**(CH₃)₂), -81.60 (s, **Si**C₆H₅).

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 606.1601 [M⁺-H₂O].

gef. : 606.1610 [M⁺-H₂O](100).

IR[cm⁻¹]: 436(m), 485(m), 554(s), 651(s), 761(s), 810(s), 873(m), 1054(s), 1246(s), 1398(w), 1428(w), 1481(w), 2892(w), 2952(m), 3059(w), 3377(w, br), 3592(w).

Elementaranalyse:

ber. für C₂₄H₄₈Si₈O₄ : C 46.10 %, H 7.74 %.

gef. für C₂₄H₄₈Si₈O₄ : C 45.92 %, H 7.77 %.

6.7.2 Darstellung von Ph-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Ph (**17**)

Eine Mischung aus 9.42 g PhSi(SiMe₂Cl)₃ (0.02 mol), 100 mL Diethylether und 10 mL 1 M wässriger HCl-Lösung (0.28 mol) wird fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zwei Mal mit je 100 mL *n*-Pentan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden 24 Stunden über Na₂SO₄ getrocknet. Die Lösung wird filtriert und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird mit Heptan : Diethylether (9:1) als Eluent über die stationäre Phase Kieselgel 60 (Korngröße 0.04-0.063 mm Fa. MERCK) säulenchromatographisch aufgereinigt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt, der Rückstand in 8 mL *n*-Pentan aufgenommen und bei -30 °C auskristallisiert. Nach einem Tag werden farblose, nadelförmige Kristalle der Verbindung **17** in einer Ausbeute von 13% (1.62 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

¹H-NMR(C₆D₆): δ/ ppm = 0.53 (m, C**H**₃, 36H), 7.13 (m, C₆**H**₅, 6H), 7.51 (m, C₆**H**₅, 2H).

¹³C{¹H}-NMR(C₆D₆): δ/ ppm = 5.95 (s, C**H**₃), 128.18 (s, C₆**H**₅), 128.52 (s, C₆**H**₅), 134.19 (s, C₆**H**₅), 136.59 (s, C₆**H**₅).

²⁹Si{¹H}-NMR(C₆D₆): δ/ ppm = 8.69 (s, **Si**(CH₃)₂), -84.40 (s, **Si**C₆H₅).

MS(APCI+) m/z (%)

ber. : 607.1674 [M⁺+H].

gef. : 607.1677 [M⁺+H](100).

IR[cm⁻¹]: 494(w), 550(m), 621(m), 659(m), 692(s), 776(m), 988(vw), 1002(vs), 1030(s), 1094(s), 1159(m), 1195(w) 1253(m, br), 1410(w, br), 1568(m), 1586(s), 2897(s), 2955(m), 3051(m).

Elementaranalyse:

ber. für C₂₄H₄₆Si₈O₃ : C 47.46 %, H 7.63 %.

gef. für C₂₄H₄₆Si₈O₃ : C 47.42 %, H 7.55 %.

6.7.3 Darstellung von TfO-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-OTf (**18**)

Zu 1.6 g Ph-Si{O(SiMe₂)₂}₃-Si-Ph (2.8 mmol) gelöst in 30 mL Toluol werden bei einer Temperatur von 0 °C langsam 0.855 g Trifluormethansulfonsäure (5.9 mmol, 0.50 ml) in 15 mL Diethylether getropft. Die Lösung wird auf Raumtemperatur erwärmt und für 3 h gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand

in *n*-Pentan aufgenommen. Bei einer Temperatur von -20 °C fällt Verbindung **18** als fein kristalliner Niederschlag in einer Ausbeute von 31% (0.630 g) aus.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 0.48$ (m, CH_3 , 36H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 3.45$ (s, CH_3), die Signale des TfO-Ligande konnten nicht beobachtet werden.

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 7.32$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), 4.00 (s, SiOTf).

$^{19}\text{F-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = -76.84$ (s, F_3CSO_3).

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 431(m), 514(m), 541(m), 567(w), 619(s), 665(m), 781(vs), 798(vs), 893(m), 933(vs), 1068(s), 1152(s), 1190(m), 1242(m), 1254(m), 1381(m), 2966(vw).

Elementaranalyse:

ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Si}_8\text{O}_9\text{F}_6\text{S}_2$: C 22.38 %, H 4.83 %, S 8.54 %.

gef. für $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{Si}_8\text{O}_9\text{F}_6\text{S}_2$: C 22.33 %, H 4.83 %, S 7.92 %.

6.7.4 Darstellung von $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$ (**19**)

Eine Lösung von 0.480 g $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$ (0.61 mmol) in 50 mL Toluol, wird mit 0.052 g gut getrocknetem LiCl (1.23 mmol) versetzt. Die Suspension wird über Nacht gerührt. Das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt und der Rückstand in 15 mL *n*-Pentan aufgenommen und die nicht löslichen Bestandteile abfiltriert. Nach zwei Tagen werden bei -8 °C farblose, romboedrische Kristalle der Verbindung **18** in einer Ausbeute von 33.2% (0.106 g) erhalten.

Spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 0.44$ (m, CH_3 , 36H).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 3.77$ (s, CH_3).

$^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$: $\delta/\text{ppm} = 7.31$ (s, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$), -33.64 (s, SiCl).

$\text{MS}(\text{APCI}^+) \text{ m/z } (\%)$

ber. : 205.0720 $[\text{C}_6\text{H}_{21}\text{Si}_4^+]$, 607.1674 $[\text{M}^+-\text{Cl}]$.

gef. : 205.0723 $[\text{C}_6\text{H}_{21}\text{Si}_4^+](100)$, 607.1677 $[\text{M}^+-\text{Cl}](30)$.

$\text{IR}[\text{cm}^{-1}]$: 494(w), 550(m), 621(m), 659(m), 692(s), 776(m), 988(vw), 1002(vs), 1030(s), 1094(s), 1159(m), 1195(w), 1253(m, br), 1410(w, br), 1568(m), 1586(s), 2897(s), 2955(m), 3051(m).

Elementaranalyse(%):

ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Si}_8\text{O}_3\text{Cl}_2$: C 27.51 %, H 6.92 %.

gef. für $\text{C}_{12}\text{H}_{36}\text{Si}_8\text{O}_3\text{Cl}_2$: C 27.45 %, H 6.88 %.

7 Kristallstrukturanalyse

7.1 Allgemeines

Die **Röntgenstrukturanalyse** erfolgt mit dem Flächendetektor STOE *IPDS II*. Als Strahlungsquelle dient ein Röntgenröhre der Fa. PHILIPS mit Mo-Anode (Wellenlänge der Mo-K $_{\alpha}$ -Strahlung $\lambda = 71.073$ pm) und nachgeschaltetem Graphitmonochromator. Die Kristalle werden mit wenig Perfluoretheröl an einen Glasfaden auf den Goniometerkopf befestigt.

Die nachfolgende Kristallstrukturanalyse lässt sich in folgende Punkte gliedern:

- i Ermittlung der Orientierungsmatrix und Gitterkonstanten anhand der Orientierungsparameter von 500 - 1500 Reflexen im gesamten Messbereich aus mehreren Aufnahmen.
- ii Bestimmung der Reflexintensitäten durch Anpassung der Integrationsbedingungen an das gemittelte Reflexprofil und anschließendes Auslesen aller Aufnahmen.
- iii Datenreduktion durch Anwendung einer Lorentz- und Polarisationskorrektur zum Umrechnen der Reflexintensitäten.
- iv Strukturbestimmung und -verfeinerung mithilfe des Programmsystems SHELXS-97^[132] und SHELXL-97^[133] unter Microsoft Windows.

Die Kristallstrukturen wurden mittels direkter Methoden und anschließender Differenz-Fourier-Synthese gelöst. Atomparameter wurden durch Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen \mathbf{F}_0^2 für die gesamte Matrix optimiert.

Die ermittelten Gütewerte R_1 und wR_2 berechnen sich nach:

$$R_1 = \frac{\sum_{\text{hkl}} ||F_0| - |F_c||}{\sum_{\text{hkl}} |F_0|} \quad wR_2 = \sqrt{\frac{\sum_{\text{hkl}} w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum_{\text{hkl}} w(F_0^2)^2}} \quad (7.1)$$

Soweit nicht anderst angegeben, wurde alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert. Wasserstoffatome wurden, soweit nicht anderst angegeben, für ihre idealisierten Lage berechnet.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Abbildungen der Molekülstrukturen sowie die Polyederdarstellungen wurden mit dem Programm Diamond 3 ^[134] erstellt. Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

7.2 Kristallstrukturdaten

7.2.1 $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_4](1)$

Verbindung **1** kristallisiert aus DME in Form von gelbe Kristallen.

Formel	$\text{C}_{40}\text{H}_{90}\text{Ca}_3\text{O}_8\text{P}_6\text{Si}_8$
Molekulargewicht [g/mol]	1231.92
Kristallsystem	Trikin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 979.3(2)
	b = 1313.9(3)
	c = 1348.9(3)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	$\alpha = 84.94(3)$
	$\beta = 78.47(3)$
	$\gamma = 80.11(3)$
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 1672.8(6)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.223
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.573
Messbereich 2θ [°]	1.58 - 22.65°.
Zahl der Reflexe	3599
Unabhängige Reflexe	2819 ($R_{\text{int}} = 0.0312$)
Verfeinerte Parameter	307
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0604
w R_2 (alle Reflexe)	0.1618
GOOF	1.004
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.839

7.2.2 $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$ (2)

Verbindung **2** kristallisiert aus DME in Form von gelbe Kristallen.

Formel	$\text{C}_{56}\text{H}_{130}\text{O}_{16}\text{P}_6\text{Si}_8\text{Sr}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	1820.62
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	$Pbca$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 2378.0(7)
	b = 1524.5(6)
	c = 2495.5(7)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	$\alpha = \beta = \gamma = 90$
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 9046.8(5)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.337
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	2.608
Messbereich 2θ [°]	1.71 - 22.50
Zahl der Reflexe	42323
Unabhängige Reflexe	5921 ($R_{\text{int}} = 0.1371$)
Verfeinerte Parameter	423
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0421
wR_2 (alle Reflexe)	0.1021
GOOF	0.926
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.534

7.2.3 [Ba₃(PhSi(SiMe₂PH)₃)(dme)₆] (3)

Verbindung **3** kristallisiert aus DME in Form von gelbe Kristallen.

Formel	C ₅₆ H ₁₀₇ Ba ₃ O ₁₆ P ₆ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	1858.98
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 1398.7(3)
	b = 2376.5(5)
	c = 1399.0(3)
	α; β; γ [°]
	α = γ = 90.0
	β = 98.49(3)
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 4599.4(16)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.342
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.527
Messbereich 2θ [°]	14.47 - 22.50
Zahl der Reflexe	18828
Unabhängige Reflexe	11406 (<i>R</i> _{int} = 0.0234)
Verfeinerte Parameter	792
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0549
w <i>R</i> ₂ (alle Reflexe)	0.1425
GOOF	1.154
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.679

7.2.4 [PhSi{SiMe₂P(H)Ga^{*i*}Pr₂}₃] (4)

Verbindung **3** kristallisiert aus *n*-Hexan in Form von gelbe Kristallen.

Formel	C ₃₃ H ₇₅ Ga ₃ P ₃ Si ₄
Molekulargewicht [g/mol]	886.3
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 1133.3(2)
	b = 1227.8(3)
	c = 1748.8(4)
	α ; β ; γ [°]
	α = 91.87(3)
	β = 90.41(3)
	γ = 106.25(3)
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 2334.6(8)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.261
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.944
Messbereich 2 θ [°]	1.17 - 25.63
Zahl der Reflexe	15827
Unabhängige Reflexe	8032 (<i>R</i> _{int} = 0.0195)
Verfeinerte Parameter	400
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0220
w <i>R</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0567
GOOF	1022
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.555

7.2.5 [$\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3\}_2\text{P}_{14}\cdot 2 \text{ tol}$] (5)

Verbindung **5** kristallisiert aus Toluol in Form von gelbe Kristallen.

Formel	$\text{C}_{69}\text{H}_{116}\text{P}_{28}\text{Si}_{16}$
Molekulargewicht [g/mol]	2262.22
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	$a = 931.0(2)$
	$b = 1656.6(4)$
	$c = 1880.4(4)$
	$\alpha; \beta; \gamma [^\circ]$
	$\alpha = 88.88(19)$
	$\beta = 87.59(19)$
	$\gamma = 77.70(18)$
	V [10 ⁶ pm ³]
	$V = 2830.9(11)$
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.327
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.611
Messbereich $2\theta [^\circ]$	1.26 - 26.78
Zahl der Reflexe	16932
Unabhängige Reflexe	10903 ($R_{\text{int}} = 0.1175$)
Verfeinerte Parameter	530
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0754
wR_2 (alle Reflexe)	0.2090
GOOF	0.717
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.734

7.2.6 $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$ (7)

Verbindung 7 kristallisiert aus Pentan in Form von farblosen Kristallen.

Formel	$\text{C}_{24}\text{H}_{47}\text{Cl}_3\text{Si}_4$
Molekulargewicht [g/mol]	554.33
Kristallsystem	Triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	$a = 1087.6(4)$
	$b = 1689.3(7)$
	$c = 1701.0(7)$
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	$\alpha = 98.65(3)$
	$\beta = 92.24(3)$
	$\gamma = 96.04(3)$
	V [10 ⁶ pm ³]
	$V = 3067.8(2)$
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.200
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.467
Messbereich 2θ [°]	1.59 - 26.84
Zahl der Reflexe	31096
Unabhängige Reflexe	12938 ($R_{\text{int}} = 0.0616$)
Verfeinerte Parameter	595
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0489
wR_2 (alle Reflexe)	0.1128
GOOF	0.899
Restelektronendichte [e/Å ³]	1.433

7.2.7 $[\text{Li}_4\{\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{P}\}_2] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ (9)

Verbindung **9** kristallisiert aus Pentan in Form von hellgelbe Kristallen.

Formel	$\text{C}_{62}\text{H}_{120}\text{Li}_4\text{O}_4\text{P}_4\text{Si}_8$
Molekulargewicht [g/mol]	1305.94
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 1189.0(3)
	b = 1836.0(1)
	c = 1858.2(3)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	$\alpha = \gamma = 90.0$
	$\beta = 94.17(2)$
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 4045.7(2)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.072
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.249
Messbereich 2θ [°]	1.97 - 2674
Zahl der Reflexe	11024
Unabhängige Reflexe	5528 ($R_{\text{int}} = 0.1873$)
Verfeinerte Parameter	355
R_1 (beobachtete Reflexe)	0.0633
wR_2 (alle Reflexe)	0.1619
GOOF	0.621
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.427

7.2.8 PhSi(SiPr₂)₃P (11)

Verbindung **11** kristallisiert aus Pentan in Form von farblose Kristallen.

Formel	C ₂₄ H ₄₇ PSi ₄
Molekulargewicht [g/mol]	478.95
Kristallsystem	Trikin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 916.4(3)
	b = 1020.7(3)
	c = 1644.1(19)
	α ; β ; γ [°]
	α = 92.88(4)
	β = 94.84(4)
	γ = 110.34(2)
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 1431.7(1)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.111
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.273
Messbereich 2 θ [°]	1.25 - 25.63
Zahl der Reflexe	9969
Unabhängige Reflexe	5050 (<i>R</i> _{int} = 0.0208)
Verfeinerte Parameter	262
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0252
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0689
GOOF	
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.349

7.2.9 [Ca{PhSiH(Si \bar{i} Pr₂)₃(P)₂}(dme)₂] (12)

Verbindung **12** kristallisiert aus Benzol in Form von farblose Kristallen.

Formel	C ₃₂ H ₆₈ CaO ₄ P ₂ Si ₄
Molekulargewicht [g/mol]	731.24
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 1207.5(2)
	b = 1854.0(4)
	c = 1900.7(4)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
	V [10 ⁶ pm ³]
	4255.2(15)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.141
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.366
Messbereich 2 θ [°]	1.53 - 26.74
Zahl der Reflexe	14404
Unabhängige Reflexe	8316 ($R_{\text{int}} = 0.0456$)
Verfeinerte Parameter	392
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0340
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0572
GOOF	0.714
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.306

7.2.10 [Sr₂{PhSiH(Si^{*i*}Pr₂)₃(P)₂}₂(dme)₂]·3 C₆H₆ (13)

Verbindung **13** kristallisiert aus Benzol in Form von farblose Kristallen.

Formel	C ₉₂ H ₁₅₂ O ₄ P ₄ Si ₈ Sr ₂
Molekulargewicht [g/mol]	1845.98
Kristallsystem	Trikline
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 1117.3(2)
	b = 1362.0(3)
	c = 1795.1(4)
	α ; β ; γ [°]
	α = 96.59(3)
	β = 105.96(3)
	γ = 99.93(3)
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 2548.8(9)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.203
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.248
Messbereich 2 θ [°]	1.20 - 26.71
Zahl der Reflexe	22460
Unabhängige Reflexe	10633 (<i>R</i> _{int} = 0.0378)
Verfeinerte Parameter	500
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0375
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0854
GOOF	0.992
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.470

7.2.11 [Ba₂{PhSiH(Si^{*i*}Pr₂)₃(P)₂}₂(dme)₂]₂·3 C₆H₆ (14)

Verbindung **14** kristallisiert aus Benzol in Form von farblose Kristallen.

Formel	C ₈₆ H ₁₄₈ Ba ₂ O ₄ P ₄ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	1867.31
Kristallsystem	Trikline
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$
Formeleinheiten pro Elementarzelle	1
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 1121.0(2)
	b = 1327.3(3)
	c = 1723.9(3)
	α ; β ; γ [°]
	α = 75.24(3)
	β = 87.18(3)
	γ = 82.6(3)
	V [10 ⁶ pm ³]
	2461.3(8)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.260
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	1.001
Messbereich 2 θ [°]	1.60 - 22.50
Zahl der Reflexe	18294
Unabhängige Reflexe	6438 (<i>R</i> _{int} = 0.1269)
Verfeinerte Parameter	479
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0355
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0688
GOOF	0.818
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.931

7.2.12 [Ca{PhSi(Si \bar{i} Pr₂PH)(Si \bar{i} Pr₂)₂P}(dme)₂] (15)

Verbindung **15** kristallisiert aus DME in Form von farblose Kristallen.

Formel	C ₃₂ H ₆₈ CaO ₄ P ₂ Si ₄
Molekulargewicht [g/mol]	731.24
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pbca</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	8
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 2124.3(8)
	b = 1792.2(6)
	c = 2235.6(8)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 8511.2(5)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.141
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.366
Messbereich 2 θ [°]	1.74 - 26.77
Zahl der Reflexe	60044
Unabhängige Reflexe	9016 ($R_{\text{int}} = 0.0777$)
Verfeinerte Parameter	392
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0417
wR ₂ (alle Reflexe)	0.0951
GOOF	0.868
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.738

7.2.13 [PhSi(SiMe₂OH){O(SiMe₂)₂}]₂ (16)

Verbindung **16** kristallisiert aus Pentan in Form von farblose Kristallen.

Formel	C ₂₄ H ₄₈ O ₄ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	625.34
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁
Formeleinheiten pro Elementarzelle	2
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 946.08(6)
	b = 1670.26(8)
	c = 1236.51(7)
	α; β; γ [°]
	α = γ = 90.0
	β = 108.61(4)
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 1851.78(18)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.122
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.315
Messbereich 2θ [°]	1.74 - 26.79
Zahl der Reflexe	20327
Unabhängige Reflexe	7833 (<i>R</i> _{int} = 0.0715)
Verfeinerte Parameter	325
<i>R</i> ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0397
w <i>R</i> ₂ (alle Reflexe)	0.0818
GOOF	0.747
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.402

7.2.14 Ph-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Ph (17)

Verbindung **17** kristallisiert aus Pentan in Form von farblose Kristallen.

Formel	C ₂₄ H ₄₆ O ₃ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	607.33
Kristallsystem	Orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 967.35(19)
	b = 1917.7(4)
	c = 1918.7(4)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	$\alpha = \beta = \gamma = 90.0$
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 3559.5(12)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.133
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.324
Messbereich 2 θ [°]	1.50 - 26.82
Zahl der Reflexe	27539
Unabhängige Reflexe	7542 (<i>R</i> _{int} = 0.1319)
Verfeinerte Parameter	317
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0380
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1030
GOOF	0.465
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.474

7.2.15 Cl-Si{O(SiMe₂)₂}₃Si-Cl (19)

Verbindung **19** kristallisiert aus Pentan in Form von farblose Kristallen.

Formel	C ₁₂ H ₃₆ Cl ₃ O ₃ Si ₈
Molekulargewicht [g/mol]	524.03
Kristallsystem	Monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>
Formeleinheiten pro Elementarzelle	4
Messtemperatur [K]	180
Zelldimensionen	a; b; c [pm]
	a = 952.1(2)
	b = 2766.5(7)
	c = 1407.5(3)
	$\alpha; \beta; \gamma$ [°]
	$\alpha = \gamma = 90.0$
	$\beta = 129.53(12)$
	V [10 ⁶ pm ³]
	V = 2859.4(1)
Röntgenographische Dichte [g/cm ³]	1.217
Absorptionskoeffizient [mm ⁻¹]	0.573
Messbereich 2 θ [°]	2.26 - 30.60
Zahl der Reflexe	26305
Unabhängige Reflexe	11538 ($R_{\text{int}} = 0.0639$)
Verfeinerte Parameter	452
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0.0570
wR ₂ (alle Reflexe)	0.1303
GOOF	1.021
Restelektronendichte [e/Å ³]	0.618

8 Anhang

8.1 Verwendete Abkürzungen

Soweit nicht anders angegeben, haben im Text verwendeten Abkürzungen folgende Bedeutung:

Äq.	Äquivalent	
DME (dme)*	Dimethoxyethan	$\text{H}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3$
Et	Ethyl	$-\text{C}_2\text{H}_5$
Et_2O	Diethylether	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl	$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$
Fa.	Firma	
IR	Infrarot	
J	Kopplungskonstante	
L	Ligand	
n	Anzahl	
<i>n</i> Bu	Buthyl	$-\text{C}_4\text{H}_9$
NMR	Kernmagnetische Resonanz	
Me	Methyl	$-\text{CH}_3$
OR_F		$-\text{C}(\text{CF}_3)_3$
OTf	Trifluormethansulfonat	CF_3SO_3^-
Ph	Phenyl	$-\text{C}_6\text{H}_5$
pm	Picomter	
ppm	parts per million	
R, R'	organischer oder siliciumorganischer Rest	
<i>t</i> Bu	<i>tert</i> -Butyl	$-\text{C}(\text{CH}_3)_3$
TCCA	Trichlorisocyanursäure	
THF(thf)*	Tetrahydrofuran	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$
TMEDA	N, N, N', N'-Tetramethylethyldiamin	$[(\text{CH}_3)_2\text{NCH}_2]_2$

* Um Verwechslungen mit Elementsymbolen zu vermeiden, sind Lösungsmittel innerhalb chemischer Formeln klein geschrieben.

8.2 Nummerierung der Verbindungen

- 1 $[\text{Ca}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}(\text{dme})_4]$
- 2 $[\text{Sr}_4\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_2(\text{SiMe}_2\text{P})\}_2(\text{dme})_6]$
- 3 $[\text{Ba}_3\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3\}_2(\text{dme})_6]$
- 4 $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH})_3(\text{Ga}i\text{Pr}_2)_3]$
- 5 $[\{\text{PhSi}(\text{SiMe}_2)_3\}_2\text{P}_{14}] \cdot \text{tol}$
- 6 $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{H})_3$
- 7 $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{Cl})_3$
- 8 $\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{PH})_2$
- 9 $[\text{Li}_4\{\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{P}\}] \cdot \text{C}_6\text{H}_6$
- 10 $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH}_2)(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{PH}$
- 11 $\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3\text{P}$
- 12 $[\text{Ca}\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{P})_2\}(\text{dme})_2]$
- 13 $[\text{Sr}_2\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{P})_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_6$
- 14 $[\text{Ba}_2\{\text{PhSiH}(\text{Si}i\text{Pr}_2)_3(\text{P})_2\}_2(\text{dme})_2] \cdot 3 \text{ C}_6\text{H}_6$
- 15 $[\text{Ca}\{\text{PhSi}(\text{Si}i\text{Pr}_2\text{PH})(\text{Si}i\text{Pr}_2)_2\text{P}\}(\text{dme})_2]$
- 16 $[\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{OH})\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}]_2$
- 17 $\text{Ph-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Ph}$
- 18 $\text{TfO-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-OTf}$
- 19 $\text{Cl-Si}\{\text{O}(\text{SiMe}_2)_2\}_3\text{Si-Cl}$

9 Literaturverzeichnis

- [1] G. Fritz, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1953**, *8b*, 776.
- [2] G. Fritz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *280*, 332–345.
- [3] G. Fritz, G. Poppenburg, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 208.
- [4] E. Amberger, H. Boeters, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 32–33.
- [5] A. D. Norman, D. C. Wingeleth, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 98–103.
- [6] C. von Hänisch, F. Weigend, O. Hampe, S. Stahl, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9642–9646.
- [7] M. Westerhausen, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 157–210.
- [8] M. Driess, H. Nöth, *Molecular Clusters of the Main Group Elements*, Viley-VCH, Weinheim, **2004**.
- [9] M. Westerhausen, R. Löw, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *513*, 213–229.
- [10] M. Westerhausen, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *479*, 141–151.
- [11] M. Westerhausen, G. Lang, W. Schwarz, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1035–1040.
- [12] M. Kaupp, P. von Ragué Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11202–11208.
- [13] M. Driess, S. Kuntz, C. Monsè, K. Merz, *Chem. Eur. J.* **2000**, *23*, 4343–4347.
- [14] B. Werner, B. Neumüller, *Organometallics* **1996**, *15*, 4258–4263.
- [15] A. H. Cowley, R. A. Jones, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1235–1243.
- [16] F. Thomas, S. Schulz, M. Nieger, *Eur J Inorg Chem* **2001**, 161–166.
- [17] M. A. Petrie, P. P. Power, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 1737–1745.
- [18] B. Neumüller, E. Iravani, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 817–834.

- [19] U. App, K. Merzweiler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1731–1734.
- [20] C. von Hänisch, P. Kopecky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1522–1526.
- [21] P. Kopecky, C. von Hänisch, F. Weigend, A. Kracke, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 258–265.
- [22] C. von Hänisch, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 2955–2958.
- [23] C. von Hänisch, S. Traut, S. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2199–2204.
- [24] S. Traut, C. von Hänisch, H.-J. Kathagen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 777–783.
- [25] U. Winkler, M. Schieck, H. Pritzkow, M. Driess, I. Hyla-Kryspin, H. Lange, R. Gleiter, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 874–880.
- [26] C. von Hänisch, S. Stahl, *Angew. Chem.* **2006**, 45, 2302–2305.
- [27] D. A. Armitage, *Organosilicon Derivatives of Phosphorus, Arsenic, Antimony and Bismuth in The Chemistry of Organic Silicon Compounds*, S. Patai, Z. Rappoport (Eds.), J. Wiley and Sons, New York, **1989**.
- [28] T. H. Newman, J. C. Calabrese, R. T. Oakley, D. A. Stanislawski, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 225, 211–224.
- [29] M. Driess, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1923–1929.
- [30] M. Driess, A. D. Fanta, D. Powell, R. West, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1087–1088.
- [31] M. Driess, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1931–1939.
- [32] A. Kracke, C. von Hänisch, *Eur J Inorg Chem* **2011**, 3374–3380.
- [33] K. Reuter, C. von Hänisch, *unpublished*.
- [34] M. Driess, R. Gleiter, R. Janoschek, H. Pritzkow, M. Reisgys, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1548–1551.
- [35] J. C. Calabrese, R. T. Oakley, R. West, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 1909.
- [36] C. von Hänisch, *Z Anorg Allg Chem* **2008**, 634, 23–29.
- [37] C. Bimbös, C. von Hänisch, *unpublished*.
- [38] D. Wittenberg, M. V. George, H. Gilman, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4812–4815.

- [39] H. G. L. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1459.
- [40] H. Gilman, J. M. Holmes, C. L. Smith, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 848.
- [41] H. Gilman, J. R. L. Harrell, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 67–76.
- [42] S. Chtchian, R. Kempe, C. Krempner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *613*, 208–219.
- [43] M. Ballestri, C. Chatgillialoglu, K. B. Clark, D. Griller, B. Giese, B. Kopping, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 678.
- [44] H. Bock, J. Meuret, K. Ruppert, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *105*, 413.
- [45] C. G. Pitt, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6613.
- [46] R. J. Sipe, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *70*, 353.
- [47] C. Krempner, H. Reinke, R. Wustrack, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 239–242.
- [48] C. Chatgillialoglu, D. Griller, M. Lesage, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3641–3642.
- [49] F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3850.
- [50] F. J. Feher, T. L. Tajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *116*, 2145.
- [51] R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525.
- [52] R. Duchateau, T. W. Dijkstra, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Chem.-Eur. J.* **2004**, *10*, 3979.
- [53] V. Lorenz, F. T. Edelmann, *Adv. Organomet. Chem.* **2005**, *53*, 101.
- [54] V. Lorenz, S. Giessmann, Y. K. Gun'ko, A. K. Fischer, F. T. Edelmann, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 4603.
- [55] M. Schubart, B. Findeis, L. H. Gade, W.-S. Li, M. McPartlin, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 329–334.
- [56] L. H. Gade, M. Schubart, B. Findeis, S. Fabre, I. Bezougli, M. Lutz, I. J. Scowen, M. McPartlin, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5282–5294.
- [57] C. Marschner, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 221–226.
- [58] C. Krempner, H. Reinke, H. Oehme, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 143–149.

- [59] S. Traut, C. von Hänisch, A. Hähnel, S. Stahl, *Chem. Commun.* **2012**, 48, 6984–6986.
- [60] S. Traut, C. von Hänisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2011**, 637, 1777–1783.
- [61] C. Krempner, M. H. Chisholm, J. Gallucci, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2008**, 47, 410–413.
- [62] B. Carlson, A. J. A. Aquino, L. J. Hope-Weeks, B. Whittlesey, B. McNerney, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 11089–11091.
- [63] S. S. Al-Juai, Y. Derouiche, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 341, 241–245.
- [64] M. Westerhausen, M. H. Digeser, B. Wieneke, H. Nöth, J. Knizek, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 517–521.
- [65] M. Westerhausen, M. Krofta, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 2307–2312.
- [66] M. Westerhausen, M. H. Digeser, M. Krofta, N. Wiber, H. Nöth, J. Knizek, W. Poniakwar, T. Seifert, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, 743–750.
- [67] M. Westerhausen, C. Birg, M. Krofta, P. Mayer, T. Seifert, H. Nöth, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 1073–1080.
- [68] M. Westerhausen, M. Hartmann, W. Schwarz, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 221–426.
- [69] M. Westerhausen, W. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 463, 51–63.
- [70] J. Fischer, J. Baumgartner, C. Marschner, *Science* **2005**, 310, 825.
- [71] A. Pfitzner, E. Freudenthaler, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1995**, 34, 1647–1649.
- [72] H. G. von Schnering, H. Schmidt, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1967**, 6, 356.
- [73] K.-F. Tebbe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, 527, 115–125.
- [74] W. Höhle, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 440, 171–182.
- [75] I. Kovács, G. Baum, G. Fritz, D. Fenske, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 453–460.

- [76] P. Noblet, V. Cappello, G. Tekautz, J. Baumgartner, K. Hassler, *Eur J Inorg Chem* **2011**, 101–109.
- [77] M. Ruck, D. Hoppe, B. Wahl, P. Simon, Y. Wang, G. Seifer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7788–7792.
- [78] H. Thurn, H. Krebs, *Acta. Cryst.* **1969**, *B25*, 125–135.
- [79] M. Baudler, H. Jachow, B. Lieser, K.-F. Tebbe, M. Fehèr, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1245–1247.
- [80] A. Pfitzner, M. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4324–4327.
- [81] A. Pfitzner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *11*, 1891–1898.
- [82] M. H. Möller, W. Jeitschko, *J. Solid State Chem.* **1986**, *65*, 178–189.
- [83] M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehèr, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 415–417.
- [84] M. Baudler, M. Schnalke, C. Wiaterek, S. Opiela, J. Hahn, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *578*, 7–17.
- [85] M. Baudler, M. Schnalke, C. Wiaterek, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1990**, *585*, 7–17.
- [86] G. F. F. Mayer, E. Matern, H. Goesmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, *602*, 73–78.
- [87] M. Feierabend, Master's thesis, Technische Universität Karlsruhe, **2009**.
- [88] G. Kessler, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1966**, *342*, 53–62.
- [89] S. Varaprath, D. H. Stutts, *Journal of Organometallic Chemistry* **2007**, *692*, 1892–1897.
- [90] C. von Hänisch, M. Feierabend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, *639*, 788–793.
- [91] G. Fritz, G. Becker, D. Kummer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1970**, *372*, 171–179.
- [92] M. Driess, M. Reigys, H. Pritzkow, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *624*, 1886–1890.
- [93] R. Batchelor, T. Birchall, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 674–679.
- [94] G. Becker, W. Schwarz, H.-M. Hartmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *577*, 9–22.

- [95] M. Hesse, M. Meier, B. Zehe, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie* 7th ed., Thieme, **2002**.
- [96] R. D. Baechler, J. P. Casey, R. J. Cook, G. S. Jr., K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2859–2861.
- [97] O. J. Scherer, R. Mergner, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *40*, 64–66.
- [98] A. Rauk, L. C. Allen, K. Mislow, *Angew. Chem., Int. Ed.* **1970**, *9*, 400–414.
- [99] R. Baechler, K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 3090–3093.
- [100] G. Hoge, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9920–9921.
- [101] G. W. Parshall, J. R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 6273–6275.
- [102] M. Driess., K. Merz, C. Monsé, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2264–2268.
- [103] A. J. Blake, E. A. V. Ebsworth, S. G. D. Henderson, *Acta Cryst* **1991**, *47*, 486–489.
- [104] G. Fritz, H. Schäfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *409*, 137–151.
- [105] G. Fritz, H. Schäfer, W. Hölderich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1974**, *407*, 266–286.
- [106] G. Fritz, P. Amann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, *535*, 106–109.
- [107] K. Yan, B. M. Upton, A. Ellern, A. D. Sadow, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 15110–15111.
- [108] W. Wojnowski, K. Peters, E.-M. Peters, H. G. von Schnering, B. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *553*, 287–292.
- [109] C. Krempner, S. Chtchian, H. Reinke, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 3733–3738.
- [110] R. Fischer, T. Konopa, S. Ully, J. Baumgartner, C. Marschner, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *685*, 79–92.
- [111] A. W. Cordes, P. F. Schubert, R. T. Oakley, *Can. J. Chem.* **1979**, *57*, 174–179.
- [112] W. Vargas, U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5602.
- [113] M. Westerhausen, M. Hartmann, N. Makropoulos, B. Wieneke, M. Wieneke, W. Schwarz, D. Stalke, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1998**, *B53*, 117.

- [114] M. Gillett-Kunnath, T. Weijie, W. Vargas, K. Ruhlandt-Senge, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 4862–4870.
- [115] M. Westerhausen, W. Schwarz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 903–913.
- [116] H. Strinfink, B. Post, I. Fankuchen, *Acta. Cryst.* **1955**, *8*, 420–424.
- [117] V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, *Russ. Chem. Rev.* **1980**, *49*, 272–294.
- [118] B. Marciniak, M. Lewandowski, E. Bijpost, E. Malecka, M. Kubicki, E. Walczuk-Gusciora, *Organometallics* **1999**, *18*, 3968–3975.
- [119] S. Ito, H. Jin, M. Yoshifuji, *J. Organomet. Chem.* **2007**, *692*, 243–247.
- [120] N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, A. K. Saxena, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *284*, 291–297.
- [121] O. Graalmann, U. Klingebiel, W. Clegg, M. Haase, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2988–2997.
- [122] K. Licht, H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1963**, *323*, 190–206.
- [123] H. Kriegsmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1958**, *294*, 113–119.
- [124] C. Eaborn, P. B. Hitchcock, P. D. Lickiss, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *252*, 281–288.
- [125] B. BioSpin, *Next Generation NMR Software*, Topspin Version 2.1, Rheinstetten, **2009**.
- [126] MestreLab, *NMR processing, analysis and simulation*, MestreNova Version 6.0.2, Santiago, **2009**.
- [127] M. Westerhausen, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 96.
- [128] D. C. Bradley, M. B. Hursthouse, A. A. Ibrahim, K. M. A. Malik, M. Motevilli, R. Mösele, H. Powell, J. D. Runnacles, A. C. Sullivan, *Polyhedron* **1990**, *9(24)*, 2959.
- [129] A. Kracke, Ph.D. thesis, KIT, **2010**.
- [130] M. Baudler, G. Scholz, W. Oehlert, *Z. Naturforsch., B: Chem. Sci.* **1989**, *44b*, 627–631.

- [131] C. Krempner, H. Reinke, R. Wustrack, *Inorg. Chem. Commun.* **2007**, *10*, 239–242.
- [132] G. M. Sheldrick, *ShelXS-97*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [133] G. M. Sheldrick, *ShelXL-97*, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [134] K. Brandenburg, *Diamond Version 3.2c*, Crystal and Molecular Structure Visualization Program, Bonn, **1997**.

Publikationen

Ein Teil der vorliegenden Arbeit wurde bereits in einem Fach-Journal publiziert. Siehe:

Synthese und Deprotonierung des verzweigten Triphosphanyltetrasilans $\text{PhSi}(\text{SiMe}_2\text{PH}_2)_3$
C. von Hänisch, M. Feierabend, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 639, 788-793.

Neben dieser Publikation wurden Auszüge aus der vorliegenden Arbeit in Form von einem Poster präsentiert:

Poster: M. Feierabend, C. von Hänisch Synthesis and functionalisation of branched Oligosilanes, 13th International Symposium on Inorganic Ring Systems in Victoria/Kanada

Aus der Zeit des Vertiefungspraktikum in der Gruppe von Prof. Dr. U. Radius entstand unter der Anleitung von Dr. T. Zell folgender Beitrag

Stoichiometric and catalytic C-Cl activation of aryl chlorides using an NHC-stabilized nickel(0)complex

T. Zell, M. Feierabend, B. Halfer, U. Radius, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 1380-1387.